RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Fascicolo del 21 febbraio 1926

MEMORIE E NOTE DI SOCI

Matematica. — *Variazioni e fluttuazioni del numero d'individui in ispecie animali conviventi.* Memoria del Socio V. VOLTERRA [1].

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.

Fisica. — *I fenomeni magneto-ottici nei campi rapidamente variabili.* Nota del Socio O. M. CORBINO.

1. - IL FENOMENO DI ZEEMAN.

La spiegazione del fenomeno di Zeeman, di tipo normale, è analoga nella teoria classica e in quella quantistica. Essa fa capo alla modificazione che l'orbita elettronica subisce per effetto del campo, e che si riduce alla rotazione dell'orbita intorno all'asse del campo con una velocità costante (precessione di Larmor). Questa velocità di rotazione dell'orbita le fa compiere in un minuto secondo un numero di giri dato da $\frac{e}{m}\frac{H}{4\pi c}$ dove e ed m sono la carica (in misura elettrostatica) e la massa dell'elettrone, c la velocità della luce e H l'intensità del campo; nel campo di un Gauss l'orbita compie perciò 14×10^5 giri per minuto secondo.

Se l'orbita è circolare e normale alle linee di forza, la precessione di Larmor si riduce a un accrescimento o a una diminuzione della *velocità angolare* dell'elettrone, nella misura $\frac{1}{2}\frac{e}{m}\frac{H}{c}$, e a una variazione della frequenza pari a questo numero diviso per 2π, come si è detto sopra.

Che cosa avverrà se il campo H varia con grandissima rapidità?

Il prof. Fermi [2], col dott. Rasetti, ha sottoposto il vapore di mercurio al debole campo di alta frequenza prodotto da una bobina percorsa da oscil-

(1) Presentata nella seduta del 7 febbraio 1926.

(2) FERMI e RASETTI, «Rend. Lincei», *1*, p. 716; *2*, p. 117, 1925.

lazioni persistenti create da lampade a tre elettrodi. La frequenza massima usata corrispondeva a onde di circa 50 metri. Il fenomeno di Wood ed Hellet (depolarizzazione della luce di risonanza del mercurio per effetto del campo), fenomeno che può interpretarsi come una manifestazione dell'effetto Zeeman, spariva o si attenuava a quella frequenza.

Ciò non prova che venga a mancare l'effetto Zeeman in conseguenza delle troppo rapide oscillazioni del campo; ma, come illustrano gli Autori, dimostra che nel brevissimo tempo di una oscillazione del debole campo la precessione alternata del piano di polarizzazione dei risonatori resta compresa in un angolo molto stretto, intorno alla direzione che si avrebbe senza campo. E perciò la luce di risonanza appare ancora polarizzata, come se il campo non esistesse. È la piccolezza del campo, associata all'alta frequenza delle sue oscillazioni, la causa determinante della sparizione di quella depolarizzazione che si constata con campi costanti.

Questa interpretazione è, come vedremo, corretta. Ma il risultato sperimentale potrebbe anche essere attribuito a una mancanza di effetto Zeeman per insufficiente durata di azione del campo. E perciò ho voluto indagare quali sono in proposito le previsioni della teoria. Il risultato è che *per qualsiasi rapidità di variazione del campo l'effetto Zeeman deve prodursi con assoluta istantaneità e in misura corrispondente ai valori successivamente assunti dal campo.*

Restando nello schema classico dell'elettrone rotante in un cerchio disposto normalmente alle linee di forza, sia r il raggio del cerchio, ω la velocità angolare, h il valore del campo variabile col tempo t da 0 a H, e v la velocità effettiva dell'elettrone nell'orbita, cioè ωr.

Per la variazione del campo col tempo nel cerchio di raggio r, traversato dal flusso $\pi r^2 h$, si desterà una forza elettromotrice d'induzione $\pi r^2 \frac{dh}{dt}$ e perciò una forza elettrica (f. e. m. riferita all'unità di lunghezza del cerchio) pari a

$$\frac{\pi r^2}{2\pi r} \frac{dh}{dt} = \frac{1}{2} r \frac{dh}{dt}.$$

Questa è la forza agente sull'unità elettromagnetica di carica elettrica. Sull'elettrone avente la carica e in misura elettrostatica la forza sarà:

$$F = \frac{1}{2} r \frac{dh}{dt} \frac{e}{c}.$$

Ne risulterà un'accelerazione tangenziale α data da

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{1}{c} r \frac{dh}{dt} \frac{e}{m}$$

e perciò al tempo t una variazione di velocità rispetto alla velocità normale v_0 data da

$$(1) \qquad v - v_0 = \int_0^t \alpha dt = \frac{1}{2} \frac{1}{c} r \frac{e}{m} h.$$

Cioè l'aumento di velocità è dipendente solo dal valore attuale di h, e non dalla rapidità maggiore o minore con cui quel valore è stato raggiunto.

Nonostante la maggiore velocità dell'elettrone e l'accresciuta forza centrifuga esso rimane nel cerchio di raggio r, perchè la forza centripeta elettrostatica viene accresciuta progressivamente e nella misura necessaria dalla forza centripeta amperiana dovuta all'azione del campo attuale h sull'elettrone di velocità v.

Si ha infatti

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{m}{r} [(v - v_0) + v_0]^2 = \frac{m}{r} [v_0^2 + 2 v_0 (v - v_0)]$$

poichè il quadrato della variazione di velocità cioè di $v - v_0$ è trascurabile di fronte agli altri termini.

Tenendo presente la (1) sarà

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{mv_0^2}{r} + h \frac{e}{c} v_0.$$

Ora il primo termine rappresenta la forza centrifuga normale, compensata dall'attrazione elettrostatica: il supplemento necessario al compenso è rappresentato da $h \frac{e}{c} v_0$ che misura appunto, con la stessa approssimazione di sopra, l'azione amperiana del campo; per tanto *il raggio r rimane* inalterato.

Risulta così dalla (1) che non solo la velocità v ma anche la velocità angolare ω è in ogni istante quella che spetta al valore del campo h in quell'istante; e poichè il fenomeno Zeeman è caratterizzato dall'accrescimento della frequenza normale $\frac{\omega_0}{2\pi}$, si conclude che il fenomeno Zeeman dev'essere, secondo questo schema, istantaneo, anche tenuto conto dell'inerzia dell'elettrone, e anche se il campo muta con una frequenza comunque elevata.

Più sinteticamente il risultato si giustifica osservando che se più rapida è la variazione del campo, più intensa è la forza acceleratrice dell'elettrone, proporzionale a $\frac{dh}{dt}$, che è capace perciò di conferire in un tempo minore all'elettrone rotante la nuova velocità periferica e angolare.

L'esperienza di Fermi e Rasetti ha perciò avuto dagli Autori la giusta interpretazione.

2. - Il fenomeno di Faraday.

Nonostante la prevista istantaneità con la quale l'elettrone rotante assume in un campo variabile la velocità che è propria dei successivi valori di questo, non è facile prevedere se è pure istantanea la polarizzazione rotatoria magnetica dei corpi trasparenti, anche se essa ha per origine un'alterazione tipo Zeeman delle frequenze proprie del corpo nello spettro invisibile. Esistono tre ricerche sperimentali sulla polarizzazione rotatoria magnetica del solfuro di carbonio o del vetro in un campo rapidamente alternato. Bichat e Blondlot, e poco dopo Lodge [1], sperimentarono col campo prodotto da bobine percorse dalle scariche oscillatorie smorzate di un condensatore. La frequenza più alta fu usata dal Lodge, e non era maggiore di 70 mila « alternazioni » a secondo. Più recentemente il Perot [2] ha costruito un vero oscillografo fotografando su una pellicola mobile gli spostamenti della frangia centrale di un triprisma in quarzo di Fresnel, spostamenti dovuti alla polarizzazione rotatoria magnetica destata in un tubo a solfuro di carbonio dalla corrente di scarica di un condensatore circolante in una bobina che circondava il tubo. Il Perot ha esteso la sua indagine fino a una frequenza di oscillazioni smorzate corrispondente a un'onda di 3 Km. (frequenza 10^5 per secondo); ma non ricercò se il valore della polarizzazione rotatoria corrispondeva a quello che si sarebbe avuto con correnti costanti o lentamente variabili di eguale intensità. La stessa osservazione vale per le altre ricerche sopra riferite; così Bichat e Blondlot ricercarono un eventuale spostamento dei massimi di luce rispetto ai massimi della corrente (spostamento che risultò inesistente o inferiore a $\frac{1}{30.000}$ di secondo) ma non una eventuale diminuzione nel valore massimo della polarizzazione rotatoria alternata, quale ci si dovrebbe attendere se ci trovassimo di fronte a effetti analoghi a una viscosità piuttosto che a una isteresi.

Ho voluto riprendere la ricerca in condizioni di più rapide variazioni del campo col tempo.

Su un tubo di vetro, contenente solfuro di carbonio e chiuso da lastrine sottili, era avvolto, per la lunghezza di 25 cm., un solenoide di 230 spire, avente una piccola self, di circa 30 microhenry, per la piccola sezione del tubo.

Il solenoide faceva parte di un circuito oscillante a lampade termoioniche, capace di produrre nel solenoide stesso correnti di 3 ampére o di 2 ampére con oscillazioni persistenti della frequenza, rispettivamente, di 7.5×10^5 e 10^6 a minuto secondo (onde di 400 metri e di 300 metri).

(1) Bichat et Blondlot, « Compt. Rend. », 94, p. 1590, 1882; Lodge, « Lum. electr. », 32, p. 80, 1889.

(2) Perot, « Rev. Gen. de l'Electr. », XVII, p. 749, 1925.

Il tubo era disposto fra due nicol incrociati, e si osservavano, con un cannocchialino, i filamenti brillantissimi di una lampada a incandescenza disposta avanti al primo nicol; essi apparivano, senza campo, lievissimamente visibili per la piccola azione depolarizzante delle lastrine di vetro. Inviando la corrente di alta frequenza nel solenoide i filamenti si illuminavano notevolmente; non si potè riconoscere differenza di intensità con l'illuminamento provocato a mezzo di un brusco commutatore che inviava nel solenoide, invece della corrente ad alta frequenza, una corrente alternata di frequenza di città e di intensità eguale.

Così è da ritenere che fino a oscillazioni di frequenza 10^6 la rotazione del piano di polarizzazione varia entro limiti eguali a quelli propri delle correnti costanti.

Nello stesso solenoide furono poscia inviate le correnti di scarica oscillatoria di un condensatore alimentate da una macchina elettrostatica. Serviva da sorgente luminosa la stessa scintilla; i nicol si portavano all'oscurità chiudendo in corto circuito il solenoide. Al passaggio delle correnti oscillatorie le scintille apparivano nettamente visibili attraverso i nicol incrociati, e ciò fino alle frequenze più basse che si poterono ottenere col diminuire la capacità, e che furono tali da corrispondervi all'incirca onde di 60 centimetri, cioè 5×10^8 periodi a minuto secondo.

Naturalmente trattandosi di scariche smorzate non poteva, in questo caso, farsi il confronto con correnti di bassa frequenza e di eguali intensità.

Riassumendo possiamo dire:

1°. La teoria, secondo lo schema classico, prevede una assoluta istantaneità del fenomeno Zeeman prodotto da un campo variabile nel tempo con qualsiasi legge e qualsiasi rapidità.

2°. La polarizzazione rotatoria magnetica segue, anche quantitativamente, nel solfuro di carbonio, le oscillazioni di un campo ad alta frequenza, fino alle più corte onde persistenti che ho potuto sperimentare, aventi la lunghezza di 300 metri. Il fenomeno qualitativo del passaggio di luce fra nicol incrociati è ancora osservabile con oscillazioni smorzate di frequenza corrispondente a onde di 60 centimetri (mezzo miliardo di periodi per secondo).

Chimica. — *I solfati doppi dei metalli delle terre rare e dei metalli alcalini. — V. Solfati di cerio (ceroso) e ammonio* [1]. Nota del Socio FERRUCCIO ZAMBONINI e della dott.ssa S. RESTAINO.

Nella presente Nota, cominceremo a dare conto dei risultati ottenuti nel corso delle ricerche da noi istituite sui solfati doppi dei metalli delle terre rare e dell'ammonio, in continuazione dei nostri precedenti studi [2].

Sono noti, finora, i solfati doppi $X_2^{\cdots}(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ con $8H_2O$ e $2H_2O$ ovvero 1 — 1 — 8 e 1 — 1 — 2, $X_2^{\cdots}(SO_4)_3 \cdot 5(NH_4)_2SO_4$, $2X_2^{\cdots}(SO_4)_3 \cdot 5(NH_4)_2SO_4$ e $X_2^{\cdots}(SO_4)_3 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 9H_2O$. Il primo è di gran lunga il più facile a ottenersi, ed è stato preparato per molti dei metalli delle terre rare: l'erbio ha dato anche un idrato con sole quattro molecole di acqua di cristallizzazione 1 — 1 — 4, il lantanio quello con due 1 — 1 — 2. Il solfato doppio 1 — 5 è noto per il cerio e per il lantanio, quello 1 — 2 — 9 per l'ittrio, l'altro 2 — 5 per il lantanio.

La parte del sistema ternario $Ce_2(SO_4)_3 — (NH_4)_2SO_4 — H_2O$ che più specialmente ci interessa, è stata studiata con i soliti metodi, e sempre per l'isoterma di 25°. Uno studio analogo, per l'isoterma di 16°, è dovuto al Barre [3], come si è già detto nella prima delle nostre Note.

Il solfato ceroso adoperato era stato preparato da tempo da uno di noi, ed era puro. Ci siamo anche assicurati della purezza del solfato di ammonio.

La fase liquida è stata analizzata nel modo seguente. In un campione si è dosato il cerio, precipitandolo come ossalato e pesandolo come biossido CeO_2: in un altro campione si è precipitato SO_4 e pesato allo stato di solfato di bario. Si poteva, così, dal residuo solforico non combinato al cerio, dedurre la quantità di solfato di ammonio presente nella soluzione.

Per il corpo di fondo, previamente tenuto durante tre o quattro giorni in essicatore a cloruro di calcio, in modo da eliminare le tracce di umidità rimaste aderenti, si è proceduto in modo analogo alla fase liquida. Si è, però, sempre determinato l'ammonio direttamente, distillando l'ammoniaca e raccogliendola nel modo solito, in una soluzione di acido cloridrico normale. L'acqua di cristallizzazione si è determinata per differenza.

I risultati ottenuti sono riuniti nella seguente:

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Napoli.

(2) ZAMBONINI e CAROBBI, «Rend. R. Acc. Lincei» (5°), 1924, XXXIV, 2° sem., 301. ZAMBONINI e CAGLIOTI, Ibidem, 308. ZAMBONINI e CAROBBI, (6°), 1925, 1° sem., 278. Ibidem, 2° sem., 300. Ibidem, 374. ZAMBONINI e CAGLIOTI, Ibidem, 158.

(3) «Compt. rend.», 1910, CLI, 871.

TABELLA I.

N. dell'esperienza	Composizione della fase liquida				Composizione del corpo di fondo					Costituenti il corpo di fondo
	$(NH_4)_2SO_4$	$Ce_2(SO_4)_3$	H_2O	$\frac{(NH_4)_2SO_4}{H_2O}$	Ce	SO_4	H_2O	NH_4	$\frac{Ce_2(SO_4)_3}{(NH_4)_2SO_4}$	
1	43.69	—	56.31	0.78	19.48	62.79	1.57	16.16	0.67	1 — 5 + $(NH_4)_2SO_4$
2	42.17	—	57.83	0.73	21.69	62.17	1.08	15.06	0.80	
3	41.00	—	59.00	0.70	22.10	62.30	1.11	14.49	0.84	
4	40.06	—	59.94	0.67	22.15	61.53	1.76	14.56	0.84	
5	35.73	—	64 27	0.56	22.27	61.31	1.99	14.43	0.85	1 — 5
6	31.59	0.36	68.05	0.46	22.98	62.04	0.43	14.55	0.87	
7	29.19	0.61	70.20	0.42	22.82	61.87	0.77	14.54	0.87	
8	28.47	0.73	70.80	0.40	22.86	61.90	0.62	14.62	0.87	
9	28.62	0.87	70.51	0.41	30.74	48.61	14.32	6.33	2.69	1 — 5 + 1 — 1 — 8
10	25.35	0.83	73.82	0.34	32.52	45.30	17.78	4.40	4.10	
11	18.38	0.81	80.81	0.23	32.56	44.96	18.09	4.39	4.11	1 — 1 — 8
12	12.91	0.79	86.30	0.15	32.77	44.67	18.23	4.33	4.20	
13	6.28	0.89	92.83	0.07	32.87	45.17	17.68	4.28	4.25	
14	1.02	3.64	95.34	0.01	33.53	45.05	17.44	3.98	4.66	1 — 1 — 8 + + $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
15	0.97	5.63	93.40	0.01	33.49	45.19	16.90	4.04	4.60	
16	0.71	8.66	90.63	0.01	33.71	45.13	17.22	3.94	4.73	

Composizione teorica dei composti ottenuti.

	Ce	NH_4	SO_4	H_2O
$Ce_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8H_2O$	33.20	4.27	45.47	17.06
$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 5(NH_4)_2SO_4$	22.81	14.68	62.51	

Sia dalla tabella I, che dalla fig. 1, nella quale si sono rappresentati graficamente i risultati, col solito metodo usato nelle nostre precedenti ricerche, segnando, cioè, in un sistema cartesiano, sulle ascisse i rapporti $\frac{(NH_4)_2SO_4}{H_2O}$ delle fasi liquide, e sulle ordinate quelli $\frac{Ce_2(SO_4)_3}{(NH_4)_2SO_4}$ dei rispettivi corpi di fondo, emerge chiaramente che, nelle nostre condizioni sperimentali, si formano i due soli composti:

$$Ce_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8H_2O \quad \text{ovvero} \quad 1 — 1 — 8$$

e

$$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 5(NH_4)_2SO_4 \quad \text{ovvero} \quad 1 — 5$$

che sono, precisamente, i soli pure ottenuti dal Barre (l. cit.).

Ambedue questi sali sono già noti, il primo, anzi, da molto tempo. Czudnowicz [1] l'ottenne sotto forma di polvere cristallina, ovvero per evaporazione su H_2SO_4 della soluzione contenente i due solfati a bassa temperatura, in cristalli apparentemente monoclini, presentanti la combinazione di due prismi e di un pinacoide, considerati dal Czudnowicz come {111}, {$\bar{1}$11} e {010}, senza dare, però, alcuna misura. Lo stesso autore ritenne

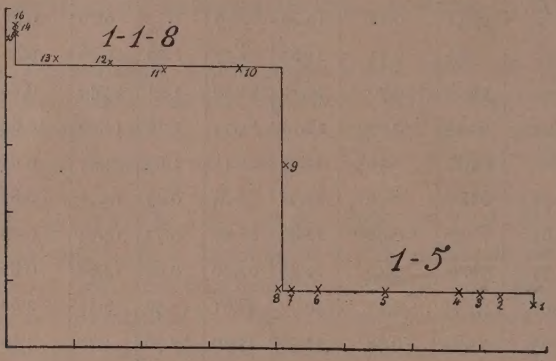


Fig. 1.

che il sale fosse un eptaidrato, ma Jolin [2] stabilì la composizione esatta. Il medesimo composto è stato, più di recente, ottenuto ricristallizzando dall'acqua il sale anidro dal Wolff [3], che ne studiò la solubilità e la disidratazione.

La prima determinazione cristallografica è dovuta al Wyrouboff (4), il quale confermò il sistema monoclino, già indicato dal Czudnowicz, e dimostrò l'isomorfismo di questo composto col corrispondente di didimio, studiato cristallograficamente dal Morton (5). Wyrouboff osservò le forme *m* {110}, {430}, {520}, *b* {010}, *q* {011} e {078}, riferite alle costanti $a : b : c = 0.3501 : 1 : 0.9254$; $\beta = 96° 26'$. Tutti i prismi erano fortemente striati secondo gli spigoli di combinazione con {010}, come già aveva notato Czudnowicz, tanto che il Wyrouboff ritenne i suoi cristalli risultanti da molti individui attaccati secondo {010}. Nuove ricerche furono eseguite da E. H. Kraus (6), che riuscì ad ottenere cristalli che solo di rado presentavano una lieve striatura sulle faccie della zona prismatica [001]. Il Kraus, ricorrendo anche alle figure di corrosione, dimostrò che i cristalli erano della classe prismatica ed unici, « und nicht, wie Wyrouboff meint, aus Zwillingslamellen aufgebaut », Ora, per la verità, è da osservare, che il Wyrouboff non ha mai parlato di lamelle di geminazione secondo {010}, ma, come abbiamo già riferito, scrisse che « les cristaux constituent un assemblage d'une infinité d'individus accolés suivant g^1 ». Le forme osservate

(1) « Journ. prakt. Ch. », 1860, LXXX, 16.
(2) « Bull. Soc. Chim. », 1874 [2], XXI, 533.
(3) « Zeitsch. anorg. Ch. », 1905, XLV, 100.
(4) « Bull. Soc. franç. Min. », 1891, XIV, 84.
(5) « Zeitsch. für Kryst. », 1887, XII, 520.
(6) « Zeitsch. für Kryst. », 1901, XXXIV, 28.

da Kraus sono soltanto *a* {100}, *b* {010}, *m* {110}, *q* {011}. Le costanti da lui calcolate ($a : b : c = 0.3598 : 1 : 0.9340$; $\beta = 97° 15'$) differiscono sensibilmente da quelle di Wyrouboff.

L'angolo (110) : ($1\bar{1}0$) è stato trovato da Kraus uguale a 39° 17', da Wyrouboff a 38° 22': si ha quindi, fra i due valori, una differenza di quasi un grado.

Nel corso delle nostre esperienze, abbiamo ottenuto varie volte nitidi cristallini del solfato 1 — 1 — 8, e parecchi abbastanza grandi (fino a 2 mm.) se ne sono formati per evaporazione lenta di una soluzione acquosa dei due solfati. I nostri cristalli, però, hanno presentato quasi costantemente le faccie delle due zone [001] e [100] striate parallelamente al rispettivo asse di zona: frequenti erano anche le combinazioni oscillatorie. Sotto questo punto di vista, i cristalli da noi preparati somigliavano a quelli descritti dal Wyrouboff. Notevole, però, è il fatto che, mentre sia Wyrouboff che

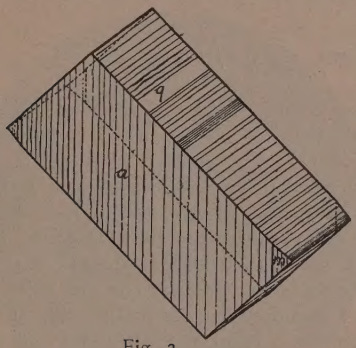


Fig. 2.

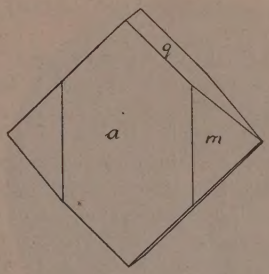


Fig. 3.

Kraus, hanno trovato in tutti i cristalli il pinacoide {010}, e, di solito, notevolmente esteso, nei nostri, invece, manca quasi sempre od ha, tutt'al più, faccette ridottissime. È questa una caratteristica dei nostri cristalli, nei quali, oltre alle solite forme *a* {100}, *m* {110}, *q* {011}, che sono sempre le più estese, abbiamo trovato *k* {012} piuttosto rara e del tutto subordinata, ed i due prismi verticali *l* {210} e *p* {510}, poco frequenti, oltre ad alcuni vicinali ai quali si accennerà in seguito.

I cristalli da noi preparati non sono mai allungati nella direzione dell'asse verticale, e si possono raggruppare in due tipi principali. In uno (fig. 2), due facce parallele del prisma {011} sono molto più estese delle altre due, {110} ha faccette piccole ed *a* {100} è grande, ma spesso è sostituita in parte più o meno considerevole da un prisma vicinale, che in qualche caso si è constatato coincidere con {510}[1]. Altri cristalli, invece, più rari, sono ugualmente estesi secondo gli assi *b* e *c*: le faccie di *q* diventano molto

(1) Si è misurato, infatti, in un cristallo del tipo della fig. 2:

$$(100) : (510) = 4° 17'$$

Il valore calcolato è 4° 5 1/2'.

più esili (fig. 3), e la striatura sulle faccie della zona [001] appare assai meno pronunciata, e su qualche faccia viene pressochè a sparire. In uno di questi ultimi cristalli si è osservato, con faccette non troppo strette, il prisma {210}, che ha permesso buone misure:

$$(100) : (210) = 10° 20' \text{ mis.} \quad 10° 8' \text{ calc.}$$ (1)

Una esile faccetta rappresentava una vicinale a detto prisma: dava un'immagine riflessa della fenditura del collimatore pallida, ma nitida. Alla sua posizione corrisponde bene il simbolo {940}:

$$(100) : (940) = 9° 4' \text{ mis.} \quad 9° 2' \text{ calc.}$$

Nello stesso cristallo si è anche notato il prisma {510}, con faccette esilissime:

$$(100) : (510) = 4° 0' \text{ mis.} \quad 4° 5\ 1/2' \text{ calc.}$$

Nei cristalli dei solfati doppi del lantanio e del cerio ceroso con l'ammonio del tipo 1 — 1 — 8 sono frequenti le faccie vicinali, che spesso si sostituiscono alle tipiche. Lo stesso fenomeno si verifica nel solfato doppio di neodimio e tallio talloso 1 — 1 — 8 (2). Nei nostri cristalli del solfato ceroso ammonico ottoidrato analogamente le faccie di {110} sono spesso sostituite da vicinali, come risulta dalle misure angolari, le quali, anche quando sono sufficientemente esatte, distano in modo molto sensibile dai valori teorici. Così, secondo Kraus, l'angolo (100) : (110) deve essere uguale a 19° 38 1/2' e soltanto a 19° 11' in base alle misure di Wyrouboff. Ora, qualche volta, per facce di {110} non striate noi abbiamo trovato dei valori di 19° 5' ed altri a questo vicino, prossimi a quello di Wyrouboff, ma nella maggior parte dei casi si sono avuti valori di 17° 50', 18° 8', 18° 9' e, per (110) : ($1\bar{1}0$) vicini a 36°, mentre si dovrebbe avere 39° 17' (Kraus) o 38° 22' (Wyrouboff). Il nostro cerio era privo di lantanio, e non può, perciò, pensarsi che la presenza di questo elemento modifichi i valori angolari, tanto più che quelli da noi trovati per (110) : ($1\bar{1}0$) sono molto inferiori perfino al teorico per il composto di lantanio puro (38° 21 1/2' secondo Kraus). Non resta, perciò, che l'ipotesi di una sostituzione di facce vicinali alle tipiche.

Le proprietà ottiche sono quelle stesse già definite accuratamente dal Wyrouboff.

Per il peso specifico, col metodo della sospensione, si è trovato 2.523 $a + 15°$ C, lo stesso valore, cioè, dato dal Kraus, il che conferma anche la purezza del nostro cerio.

Il solfato ceroso ammonico ottoidrato, in base alle nostre ricerche, è stabile, puro, a 25° C, in contatto con soluzioni che contengono da 0.8 a 5 % di solfato ceroso e da 28 a 1 % circa di solfato ammonico.

Il solfato doppio anidro 1 — 5 è stato preparato dal Barre, nel corso delle sue ricerche sistematiche più volte citate. A 25°, puro, ci è risultato

(1) Tutti i calcoli sono stati eseguiti con le costanti di Kraus.

(2) Zambonini e Caglioti, «Rend. R. Acc. Lincei», (6°), 1925, 2° sem., 153.

stabile in presenza di soluzioni contenenti da 0.73 a 0 % di solfato ceroso e da 28.5 circa a 42.5 % circa di solfato ammonico. I nostri risultati differiscono da quelli del Barre, per il fatto che questo osservatore ha affermato che in tutte le soluzioni, anche in quelle contenenti fino a 72.84 $(NH_4)_2SO_4$ in cento parti d'acqua, si trova del solfato ceroso, sia pure in quantità molto piccole, mentre noi non abbiamo più trovato cerio, s'intende in quantità apprezzabili, già nelle soluzioni contenenti 35.7 $(NH_4)_2SO_4$ in cento grammi di soluzione (1). Dato il nostro modo di operare, noi siamo assolutamente certi di avere raggiunto l'equilibrio, avendo noi sempre lasciato in contatto fase liquida e corpo di fondo per almeno 15 giorni.

Il solfato doppio 1 — 5 è nettamente cristallizzato. Al microscopio si presenta sotto forma di nitidi ma piccoli cristallini, sovente anche abbastanza ricchi di faccie. Nella fig. 4

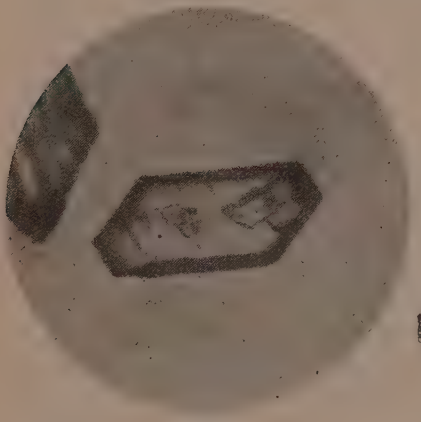


Fig. 4.

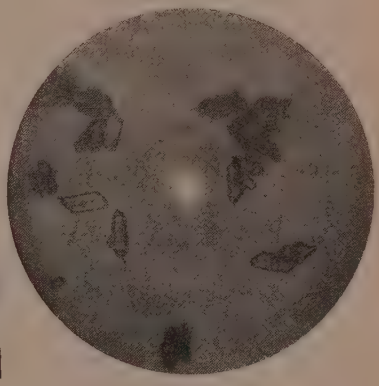


Fig 5.

ne sono rappresentati alcuni: la fig. 5 ne dà uno ingrandito. Nella fig. 6 sono riportati i valori degli angoli piani, la misura dei quali è resa difficile, sia dalla piccolezza di alcuni spigoli, sia dalle faccette spesso numerose. Ad ogni modo, i valori riferiti sono, certamente, molto prossimi al vero. I cristalli sono probabilmente monoclini, tabulari secondo {010}. Sovente le faccie della zona di allungamento acquistano uno sviluppo più equidimensionale. Su (010) una direzione di massima estinzione forma con lo spigolo più corto, che si può assumere come [001], un angolo di 2° — 3°. Da (010) emerge, inclinata, la bisettrice di un grande angolo degli assi ottici. Il piano degli assi ottici è quasi normale allo spiigolo [001].

Fig. 6.

Ci è grato ringraziare il dott. Luigi Finelli per l'aiuto datoci nella esecuzione delle analisi.

(1) La ricerca fu eseguita in 10 gr. di soluzione.

Matematica. — *Risoluzione dei problemi armonici in un'area piana indefinitamente estesa con n lacune circolari di piccolo diametro.* Nota del Corrisp. UMBERTO CISOTTI.

I problemi armonici del piano sono intimamente connessi colla teoria delle funzioni della variabile complessa del piano stesso. I due problemi tipici: determinazione della funzione armonica e regolare in un'area piana assegnati i suoi valori al contorno (primo problema armonico o di Dirichlet) oppure assegnati i valori della sua derivata normale (secondo problema armonico o di Neumann) corrispondono in sostanza, com'è ben noto, all'assegnazione della funzione di variabile complessa, noti i valori che deve assumere sul contorno la sua parte reale (1° problema) oppure la sua parte immaginaria (2° problema). La determinazione di tale funzione è stata fatta per varie aree piane [1] e si può presumere la possibilità di farlo anche per tutte quelle altre aree per le quali si sa risolvere il problema armonico.

Sarebbe di sommo interesse, sotto parecchi punti di vista, la risoluzione del problema quando l'area piana presenta n lacune circolari comunque disposte. Ma questo problema, posto nella sua interezza, presenta gravi difficoltà [2]. Reputo pertanto che non sia priva di interesse la soluzione che presento, la quale si riferisce a un'area piana indefinitamente estesa con n lacune circolari di piccolo diametro. In modo preciso, sieno: $r_1, r_2, \cdots, r_n$ i raggi di n circonferenze $\gamma_1, \gamma_2, \cdots, \gamma_n$ tutte esterne una all'altra; $\zeta_1, \zeta_2, \cdots, \zeta_n$ le affisse dei rispettivi centri;

$$\rho_{jk} = |\zeta_j - \zeta_k| \qquad (j, k = 1, 2, \cdots, n \text{ e } j \neq k)$$

la distanza tra i due centri ζ_j e ζ_k. Introdurrò la seguente

Ipotesi a): se ρ è la minima delle $\frac{n(n-1)}{2}$ distanze ρ_{jk} dei centri e r è il massimo degli n raggi $r_1, r_2, \cdots, r_n$ il rapporto

$$\frac{r}{\rho}$$

(1) Per un'area circolare abbiamo la formula di SCHWARZ, per una corona circolare la formula di VILLAT, per una striscia compresa tra due rette parallele la formula di PALATINI, ho stabilito una formula che si riferisce a un'area ellittica; cfr. la mia *Idromeccanica piana*, parte prima, Milano, Libreria Editrice Politecnica (1921), pp. 13, 14, 21, 41.

(2) Per l'importanza del problema e rilievi sulla sua difficoltà di risolverlo cfr. PICARD, *Traité d'Analyse*, to. II, Paris, Gauthier-Villars (1926), capitolo XVI.

va trattato come quantità di primo ordine, per cui sono, in particolare, trascurabili le potenze superiori alla prima e i prodotti di una qualsiasi coppia di rapporti di uno dei raggi predetti per una delle mutue distanze di due centri. In base a questa ipotesi ottengo una formula relativamente semplice che definisce, a meno di una costante additiva puramente immaginaria, la funzione $f(z)$ regolare e uniforme nella regione del piano esterna alle circonferenze predette, la cui parte reale φ assume i valori prefissati $\varphi_k(\sigma)$ sulla circonferenza

$$(1) \qquad z - z_k = r_k e^{i\sigma} \quad (0 \leq \sigma \leq 2\pi) \quad , \quad (k = 1, 2, \cdots, n).$$

Posto:

$$(2) \qquad z_j - z_k = \rho_{jk} e^{i\theta_{jk}},$$

con che θ_{jk} rappresenta l'angolo che la retta dei centri $z_k \rightarrow z_j$ forma coll'asse reale, si ha:

$$(I) \qquad f(z) = ib_0 - \frac{1}{n\pi} \sum_1^n{}_j \sum_1^{n\,(j)}{}_k \frac{r_k}{\rho_{jk}} \int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma) \cos(\sigma - \theta_{jk})\, d\sigma +$$

$$+ \frac{1}{2\pi n} \sum_1^n{}_k \int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma) \frac{z - z_k + (2n - 1) r_k e^{i\sigma}}{z - z_k - r_k e^{i\sigma}}\, d\sigma,$$

dove b_0 è una costante reale arbitraria e $\sum_1^{n\,(j)}{}_k$ indica la somma degli $n - 1$ termini che si ottengono attribuendo a k tutti i valori da 1 a n eccettuato j.

È importante rilevare che, per l'uniformità della funzione $f(z)$, bisogna che i valori di φ, arbitrariamente prefissati sulle circonferenze $\gamma_1, \gamma_2, \cdots, \gamma_n$, debbano soddisfare alle $n - 1$ relazioni che si ottengono esprimendo l'eguaglianza delle n espressioni che si deducono da

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \varphi_j(\sigma)\, d\sigma = \frac{1}{\pi} \sum_1^{n\,(j)}{}_k \frac{r_k}{\rho_{jk}} \int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma) \cos(\sigma - \theta_{jk})\, d\sigma,$$

facendo successivamente $j = 1, 2, \cdots, n$.

È interessante rilevare che, nel caso particolare di $n = 1$, la (I) diviene:

$$f(z) = ib_0 + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \varphi_1(\sigma) \frac{z - z_1 + r_1 e^{i\sigma}}{z - z_1 - r_1 e^{i\sigma}}\, d\sigma,$$

che è la formula (rigorosa e non già approssimata) di Schwarz [1].

(1) Cfr. loc. cit., p. 14 formula (I); si rilevi che $z_1 = 0$ e $r_1 = R$ e che si tratta ora dell'area esterna al cerchio, invece che interna, il che porta a un cambiamento di segno dell'integrale.

1. – Sviluppo in serie di potenze. — Se $f(z)$ è funzione uniforme e regolare dei punti z del piano, esterni alle aree circolari predette, essa è sviluppabile in una serie di potenze negative di $z - z_1, z - z_2, \cdots, z - z_n$, cioè del tipo [2]:

$$f(z) = \alpha_0 + \sum_1^\infty{}_h \sum_1^n{}_k \frac{\alpha_h^{(k)}}{(z - z_k)^h}, \tag{3}$$

i coefficienti $\alpha_0, \alpha_h^{(k)}$ sono delle incognite da determinarsi.

Nei punti della circonferenza γ_j si ha:

$$z = z_j + r_j e^{i\sigma} \qquad (0 \leq \sigma \leq 2\pi),$$

per cui, portando in (3) e mettendo in particolare evidenza il termine corrispondente a $k = j$, si ottiene:

$$f(z_j + r_j e^{i\sigma}) = \alpha_0 + \sum_1^\infty{}_h \frac{\alpha_h^{(j)}}{r_j^h} e^{-ih\sigma} + \sum_1^\infty{}_h \sum_1^{n(j)}{}_k \frac{\alpha_h^{(k)}}{(z_j - z_k + r_j e^{i\sigma})^h}.$$

Ora è, per la (2), tenendo conto dell'ipotesi a):

$$\frac{1}{(z_j - z_k + r_j e^{i\sigma})^h} = \frac{e^{-ih\theta_{jk}}}{\rho_{jk}^h} \left\{ 1 - \frac{h r_j}{\rho_{jk}} e^{i(\sigma - \theta_{jk})} \right\};$$

perciò, ponendo:

$$\alpha_0 = \lambda_0 e^{i\omega_0} \quad , \quad \alpha_h^{(k)} = \lambda_h^{(k)} e^{i\omega_h^{(k)}}, \tag{4}$$

con $\lambda_0, \omega_0, \lambda_h^{(k)}$ e $\omega_h^{(k)}$ costanti indeterminate reali, si ottiene:

$$f(z_j + r_j e^{i\sigma}) = \lambda_0 e^{i\omega_0} + \sum_1^\infty{}_h \frac{\lambda_h^{(j)}}{r_j^h} e^{i(\omega_h^{(j)} - h\sigma)} +$$

$$+ \sum_1^\infty{}_h \sum_1^{n(j)}{}_k \frac{\lambda_h^{(k)}}{\rho_{jk}^h} e^{i(\omega_h^{(k)} - h\theta_{jk})} \left\{ 1 - \frac{h r_j}{\rho_{jk}} e^{i(\sigma - \theta_{jk})} \right\}.$$

La parte reale $\varphi_j(\sigma)$ risulta essere:

$$\varphi_j(\sigma) = \lambda_0 \cos\omega_0 + \sum_1^\infty{}_h \frac{\lambda_h^{(j)}}{r_j^h} \cos(\omega_h^{(j)} - h\sigma) + \tag{5}$$

$$+ \sum_1^\infty{}_h \sum_1^{n(j)}{}_k \frac{\lambda_h^{(k)}}{\rho_{jk}^h} \cos(\omega_h^{(k)} - h\theta_{jk}) - r_j \sum_1^\infty{}_h h \sum_1^{n(j)}{}_k \frac{\lambda_h^{(k)}}{\rho_{jk}^{h+1}} \cos\left\{ \sigma + \omega_h^{(k)} - (h+1)\theta_{jk} \right\}.$$

(2) Cfr. loc. cit. p. 12.

Da questa si deducono le seguenti relazioni, tenuto conto della ipotesi *a*):

$$(6)\quad \lambda_h^{(j)} \cos \omega_h^{(j)} = \frac{r_j^h}{\pi} \int_0^{2\pi} \varphi_j(\sigma) \cos h\sigma \, d\sigma \quad , \quad \lambda_h^{(j)} \operatorname{sen} \omega_h^{(j)} = \frac{r_j^h}{\pi} \int_0^{2\pi} \varphi_j(\sigma) \operatorname{sen} h\sigma \, d\sigma ;$$

e, per queste stesse, tenendo presente l'ipotesi *a*),

$$(7)\quad \begin{cases} \lambda_0 \cos \omega_0 = \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_0^{2\pi} \varphi_j(\sigma)\, d\sigma - \sum_1^\infty{}_h \sum_1^n{}_k^{(j)} \frac{\lambda_h^{(k)}}{\rho_{jk}^h} \cos(\omega_h^{(k)} - h\theta_{jk}) \\ \qquad = \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_0^{2\pi} \varphi_j(\sigma)\, d\sigma - \frac{1}{\pi} \sum_1^n{}_k^{(j)} \frac{r_k}{\rho_{jk}} \int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma) \cos(\sigma - \theta_{jk})\, d\sigma . \end{cases}$$

Il primo membro di quest'ultima relazione è indipendente da j, lo stesso dovrà essere del secondo membro: questo implica che le n espressioni che si ottengono da esso facendo successivamente $j = 1, 2, \cdots, n$ devono essere tra di loro eguali; le $n - 1$ relazioni che ne risultano costituiscono le *condizioni di uniformità* della funzione $f(z)$, alle quali si è già accennato. Ne viene che la (7) è altresì equivalente a:

$$(7')\quad \lambda_0 \cos \omega_0 = \frac{1}{2\pi n} \sum_1^n{}_j \varphi_j(\sigma)\, d\sigma - \frac{1}{\pi n} \sum_1^n{}_j \sum_1^n{}_k^{(j)} \frac{r_k}{\rho_{jk}} \int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma) \cos(\sigma - \theta_{jk})\, d\sigma .$$

Per le (6), la seconda delle (4) risulta così definita:

$$(8)\quad \alpha_h^{(k)} = \frac{r_k^h}{\pi} \int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma)\, e^{ih\sigma}\, d\sigma .$$

Chiamando ib_0, con b_0 reale, la parte immaginaria di α_0, per la (7') e la (8), la (3) diviene:

$$(9)\quad f(z) = ib_0 + \frac{1}{2\pi n} \sum_1^n{}_j \int_0^{2\pi} \varphi_j(\sigma)\, d\sigma -$$

$$- \frac{1}{\pi n} \sum_1^n{}_j \sum_1^n{}_k^{(j)} \frac{r_k}{\rho_{jk}} \int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma) \cos(\sigma - \theta_{jk})\, d\sigma + \frac{1}{\pi} \sum_1^\infty{}_h \sum_1^n{}_k \frac{r_k^h}{(z - z_k)^h} \int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma)\, e^{ih\sigma}\, d\sigma ,$$

la quale definisce, a meno di una costante additiva puramente immaginaria, lo sviluppo in serie della cercata funzione $f(z)$.

2. - Forma integrale. — Per un qualunque punto z del piano forato, non situato sui contorni circolari $\gamma_1, \gamma_2, \cdots, \gamma_n$ e per qualunque $k = 1, 2, \cdots, n$, si ha:

$$|z - z_k| > r_k ,$$

per cui la serie

$$\sum_1^\infty{}_b \left(\frac{r_k\, e^{i\sigma}}{\zeta - \zeta_k}\right)^b$$

è assolutamente convergente ed ha per somma:

$$\frac{r_k\, e^{i\sigma}}{\zeta - \zeta_k - r_k\, e^{i\sigma}}.$$

Ne segue che

$$\sum_1^n{}_k \int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma)\, \frac{r_k\, e^{i\sigma}\, d\sigma}{\zeta - \zeta_k - r_k\, e^{i\sigma}} = \sum_1^n{}_k \int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma)\, d\sigma \sum_1^\infty{}_b \left(\frac{r_k\, e^{i\sigma}}{\zeta - \zeta_k}\right)^b =$$

$$= \sum_1^\infty{}_b \sum_1^n{}_k \frac{r_k^b}{(\zeta - \zeta_k)^b} \int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma)\, e^{ib\sigma}\, d\sigma.$$

Se infine a entrambi i membri si aggiunge

$$\frac{1}{2n} \sum_1^n{}_k \int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma)\, d\sigma,$$

si ottiene:

$$\frac{1}{2n} \sum_1^n{}_k \int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma)\, \frac{\zeta - \zeta_k + (2n-1)\, r_k\, e^{i\sigma}}{\zeta - \zeta_k - r_k\, e^{i\sigma}}\, d\sigma = \frac{1}{2n} \sum_1^n{}_k \int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma)\, d\sigma +$$

$$+ \sum_1^\infty{}_b \sum_1^n{}_k \frac{r_k^b}{(\zeta - \zeta_k)^b} \int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma)\, e^{ib\sigma}\, d\sigma.$$

Per questa alla (9) si può assegnare la forma integrale (I).

3. - Applicazione. — Un caso particolare notevole, che mi riservo di applicare in seguito, si ha assumendo sopra tutte le circonferenze γ_k:

$$\varphi_k = \sigma.$$

Avendosi:

$$\int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma)\, d\sigma = \int_0^{2\pi} \sigma\, d\sigma = 2\pi^2,$$

$$\int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma) \cos(\sigma - \theta_{jk})\, d\sigma = \int_0^{2\pi} \sigma \cos(\sigma - \theta_{ik})\, d\sigma = -2\pi \operatorname{sen} \theta_{jk},$$

$$\int_0^{2\pi} \varphi_k(\sigma)\, e^{ih\sigma}\, d\sigma = \int_0^{2\pi} \sigma e^{ih\sigma}\, d\sigma = \frac{2\pi}{ih},$$

la (9) diviene, tenendo presente che

$$\sum_1^\infty{}_b \frac{r_k^b}{b\,(z - z_k)^b} = -\log\left(1 - \frac{r_k}{z - z_k}\right),$$

$$(10)\quad f(z) = ib_0 + \pi + \frac{2}{n}\sum_1^n{}_j \sum_1^n{}_k^{(j)} \frac{r_k \operatorname{sen}\theta_{jk}}{\rho_{jk}} + i\sum_1^n{}_k \log\left(1 - \frac{r_k}{z - z_k}\right)^2,$$

e le condizioni di uniformità, per la (7'), sono le seguenti $n - 1$ relazioni:

$$(11)\quad \sum_1^n{}_k^{(1)} \frac{r_k \operatorname{sen}\theta_{1k}}{\rho_{1k}} = \sum_1^n{}_k^{(2)} \frac{r_k \operatorname{sen}\theta_{2k}}{\rho_{2k}} = \cdots = \sum_1^n{}_k^{(n)} \frac{r_k \operatorname{sen}\theta_{nk}}{\rho_{nk}},$$

a cui devono soddisfare i raggi delle circonferenze e gli elementi (ρ_{jk} e θ_{jk}) che caratterizzano le ubicazioni reciproche dei rispettivi centri.

Se, in particolare, i centri sono allineati sopra una retta parallela all'asse reale, avendosi $\operatorname{sen}\theta_{jk} = 0$, le (11) risultano identicamente soddisfatte e la (10) si semplifica nella seguente:

$$(10')\quad f(z) = ib_0 + \pi + i\sum_1^n{}_k \log\left(1 - \frac{r_k}{z - z_k}\right)^2.$$

Fisica. — *Circa un nuovo metodo di studio sui risultati di esperienze.* Nota del Corrisp. Azeglio Bemporad.

Il metodo di studio sui risultati delle esperienze proposto dal chiarissimo prof. Cantone in questi « Rendiconti » [1] sarà forse nuovo nelle applicazioni alla Fisica, ma non è certamente tale nelle applicazioni astronomiche, mentre presenta grandi affinità col procedimento dell'odografo di così frequente uso nella meccanica e in altri campi della matematica. Per citare un solo modestissimo esempio, mi permetto di ricordare una mia noterella pubblicata nel 1906, [2] dove sono stati disposti in tabelle numeriche, oltre a molte altre quantità, anche i valori della derivata (rispetto al tempo) della distanza apparente a dei centri del Sole e della Luna, col preciso scopo di dedurre (loc. cit. p. 22) con procedimento numerico, anzichè colle note formole besseliane, l'istante della *fase massima* dell'eclisse. Questo non certo per desiderio di novità, ma perchè gli stessi valori di a che si

(1) Seduta del 20 dicembre 1925, p. 530.

(2) Osservazioni attinometriche eseguite in Catania durante l'eclisse parziale di Sole del 30 agosto 1905. « Memorie della Società degli Spettroscopisti Italiani », vol. XXXV. p. 17.

erano dovuti calcolare per ottenere le porzioni di disco solare scoperte ai varî istanti, fornivano nel modo più naturale anche l'istante della fase massima, come quello per cui si annullava la da/dt. Quindi il richiamo che il prof. Cantone giudica degno di nota « anche per la circostanza che l'annullarsi della derivata fornisce un criterio più sicuro per l'accertamento del valore della variabile a cui corrisponde *il massimo*, ecc. », non sembra di tale novità e di tale importanza che valga la pena di spendervi intorno molte parole.

Piuttosto credo opportuno richiamare l'attenzione sul fatto che l'utilità del diagramma delle derivate è essenzialmente legata all'approssimazione colla quale vengono calcolati i valori delle derivate a regolari intervalli. Dalla nota del prof. Cantone non appare quale metodo sia stato adoperato negli esempi citati, ma è da credere che sia stato applicato il semplice procedimento grafico, cioè la valutazione della inclinazione α della tangente in vari punti del diagramma della funzione primitiva. Nessun dubbio che nelle mani di un disegnatore accurato e *obbiettivo* questo metodo possa dare eccellenti risultati, sempre però lascia adito al dubbio che la personalità del disegnatore possa in qualche modo influire sui risultati. Con questo metodo infatti la esattezza del calcolo di tang $\alpha = \Delta y/\Delta x$ dipende tutta dall'apprezzamento dei cateti di un triangolo infinitesimo che il disegnatore si illude forse di poter leggere con maggiore esattezza sopra una scala più grande, ma, appunto, si illude. Qualunque sia del resto l'artifizio grafico adoperato, è ovvio che il tracciamento di una tangente sarà sempre almeno altrettanto incerto quanto la localizzazione del massimo; quindi il diagramma delle derivate costruito con procedimento grafico presenterà sempre, necessariamente, molta arbitrarietà.

Assai più accurato e per nulla arbitrario è il procedimento numerico per il calcolo delle derivate, di uso quotidiano nell'astronomia, che consiste nel costruire, per mezzo del calcolo che gli astronomi chiamano d'interpolazione e i matematici calcolo delle differenze finite, una funzione di 3° o di 4° grado che rappresenti esattamente 4 o 5 valori della funzione nell'intorno del punto dove si vuole la derivata. La derivata di questa funzione di 3° o 4° grado (o di grado superiore) si assume come rappresentazione approssimata della derivata della funzione proposta. Mi sia permesso di richiamare gli elementi essenziali di questo calcolo *che esclude assolutamente l'intervento di qualsiasi procedimento grafico, se i valori della funzione* (come spesso accade nelle esperienze fisiche), *sono noti per una serie di valori della variabile indipendente a intervalli uguali* [1].

(1) Se questa ipotesi semplificatrice non fosse esattamente verificata, il diagramma potrà servire come prima approssimazione per apportare ai valori delle funzioni le correzioni occorrenti per rendere gli intervalli uguali. Coi procedimenti della interpolazione numerica si procederà poi alla seconda approssimazione.

Detti a , $a + w$, $a + 2w, \cdots$, $a + yw, \cdots$, i valori della variabile indipendente $x = a + yw$, dove w indica l'intervallo costante; posto in generale

$$f(a + rw) - f(a + [r - 1]w) = f^{I}\left(a + r - \frac{1}{2}\right)$$

$$f^{I}\left(a + r + \frac{1}{2}\right) - f^{I}\left(a + r - \frac{1}{2}\right) = f^{II}(a + r)$$

$$f^{II}(a + rw) - f^{II}(a + [r - 1]w) = f^{III}\left(a + r - \frac{1}{2}\right)$$

$$f^{III}\left(a + r + \frac{1}{2}\right) - f^{III}\left(a + r - \frac{1}{2}\right) = f^{IV}(a + r)$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots;$$

introdotte infine, per brevità, le notazioni ausiliarie

$$f^{I}(a + r) = \frac{1}{2}\left\{f^{I}\left(a + r + \frac{1}{2}\right) + f^{I}\left(a + r - \frac{1}{2}\right)\right\}$$

$$f^{II}(a + r) = \frac{1}{2}\left\{f^{III}\left(a + r + \frac{1}{2}\right) + f^{III}\left(a + r - \frac{1}{2}\right)\right\}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots;$$

si ottiene, per semplice derivazione della notissima formola di Stirling, con approssimazione più che sufficiente in quasi tutte le applicazioni pratiche,

$$\left(\frac{df}{dx}\right)_{x=a} = \frac{1}{w}\left\{f^{I}(a) - \frac{1}{6}f^{III}(a) + \cdots\right\}.$$

Cambiando a in $a + r$, si avrà il valore della derivata in uno qualunque dei punti pei quali si suppone noto il valore della funzione (gli estremi esclusi). Come si vede, questo procedimento di calcolo delle derivate non richiede che operazioni aritmetiche semplicissime e quindi non contiene assolutamente nulla di arbitrario. L'applicazione continua che se ne fa in astronomia affida poi della sua esattezza.

In modo analogo si ottiene la formola per la derivata seconda

$$\left(\frac{d^2 f}{dx^2}\right)_{x=a} = \frac{1}{w^2}\left\{f^{II}(a) - \frac{1}{12}f^{IV}(a) + \cdots\right\}.$$

Infine con procedimenti affatto analoghi si possono calcolare i valori degli integrali di funzioni delle quali siano noti i valori numerici a regolari intervalli.

Quale utilità possano avere questi procedimenti, ben noti ai matematici ma poco apprezzati, in tutte le applicazioni (fisica, chimica, ingegneria, statistica, ecc.), non è chi non veda, ed io mi sono ingegnato a suo tempo di

mostrarne un'applicazione pratica a problemi di fisica [1] e non manco mai, da una ventina d'anni di dedicare una serie di lezioni del mio corso di astronomia a esercitazioni *sul calcolo numerico applicato a ricerche scientifiche*, che potrebbero tornare utili agli studenti delle suddette discipline.

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Meccanica celeste. — *Sulla integrazione del problema dei due corpi nel caso in cui la massa sia funzione lineare del tempo.* Nota di G. Vranceanu, presentata dal Corrisp. G. Armellini.

1. Il problema di due corpi che si attirano con la legge di Newton, è compendiato nelle due equazioni [2],

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{d^2 r}{d t^2} = \dfrac{c^2}{r^3} - \dfrac{\mu}{r}\,, \\ r^2 \dfrac{d\theta}{d t} = c\,, \end{cases} \qquad \mu = f(M + m)$$

dove r ed θ sono le coordinate polari di uno dei corpi, rispetto all'altro considerato come fisso, f il coefficiente di attrazione, M e m le masse dei rispettivi corpi e c la costante delle aree.

Supponiamo che μ sia una funzione lineare del tempo

$$\mu = a + \lambda t \qquad (a \text{ e } \lambda \text{ costanti})$$

con che, la prima delle (1) definisce r in funzione di t, e la seconda fornisce ulteriormente θ in funzione di t con una quadratura. Si può pertanto dire, che l'integrazione del problema si riduce all'integrazione della prima delle (1).

Scegliamo le unità di massa e di lunghezza in modo che sia

$$c = a = 1\,.$$

La prima delle (1) prenderà allora la forma

$$(2)\qquad \frac{d^2 r}{d t^2} = \frac{1}{r^3} - \frac{1 + \lambda t}{r^2}\,,$$

(1) Saggio di applicazione, ecc. «Memorie della Società degli Spettroscopisti Italiani», vol. XXXVI, anno 1907, p. 79.

(2) Appell, *Traité de Mécanique Rationelle*, tome I, cap. XI, ed. II.

e poichè il secondo membro di questa equazione non contiene r', basta un solo integrale primo per ridurre il problema alle quadrature (1).

2. Ciò posto, mi propongo in questa Nota di trovare un integrale primo dell'equazione (2) (2).

Osserviamo anzitutto che per $\lambda = 0$, la (2) ammette l'integrale ben conosciuto delle forze vive.

Se $\lambda \neq 0$, è facile vedere che non può esistere un integrale primo, che non contenga esplicitamente il tempo.

Cerchiamo allora di trovare un integrale primo della forma

$$(3) \quad \varphi = \frac{1}{2}\left(r'^2 + \frac{1}{r^2}\right) - \frac{1}{r} + \frac{a_1}{r}t + \frac{a_2}{r^2}t^2 + \cdots + \frac{a_n}{r^n}t^n + \cdots = c_1 ,$$

dove i coefficienti a_n non dipendono che da r ed r'.

Affinchè $\varphi = c_1$ sia un integrale primo dell'equazione (2), si deve avere l'identità

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r'}\left(\frac{1}{r^3} - \frac{1}{r^2} - \frac{\lambda t}{r^2}\right) + \frac{\partial \varphi}{\partial r}r' + \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0 ,$$

la quale si traduce nella seguente legge di ricorrenza per i coefficienti a_n

$$(4) \quad (n+1)\,a_{n+1} = r'\left(n\,a_n - \frac{\partial a_n}{\partial r}r\right) + \frac{\partial a_n}{\partial r'}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^2}\right) + \lambda\frac{\partial a_{n-1}}{\partial r'} \cdots$$

con

$$a_1 = 0 \quad , \quad a_2 = \frac{\lambda}{2}r' \quad , \quad a_3 = \frac{\lambda}{3}\left[r'^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^2}\right)\right] \quad , \quad \cdots .$$

In generale si trova per i coefficienti a_n la forma

$$(4') \quad a_{n+1} = \frac{\lambda}{n+1}\left[r'^n + b_2^{(n+1)}r'^{n-2} + b_3^{(n+1)}r'^{n-3} + \cdots + b_p^{(n+1)}r'^{n-p} + \cdots\right],$$

dove le h_p sono polinomi in $\frac{1}{r}$, di grado pari e al massimo p.

Le a_{n+1} sono in questo modo di grado n in r', e di grado n o $n-1$ in $\frac{1}{r}$, secondochè n è pari o dispari.

Dalla formula (4') si vede, che per $\lambda = 0$ tutte le a_n sono nulle, e φ si riduce all'integrale delle forze vive.

(1) GOURSAT, *Cours d'Analyse Mathématique*, tome II, ed. II, p. 392.

(2) Per altre forme della μ, il problema è stato integrato in un numero limitatissimo di casi. Vedi G. ARMELLINI, « Rend. Acc. dei Lincei », 1922, p. 170.

3. Ed ora prima di passare alla dimostrazione della convergenza di φ, ritorniamo all'equazione (2), e moltiplichiamo ambo i membri per r'. Integrando con le condizioni iniziali

$$t = 0 \quad , \quad r = r_0 > 0 \quad , \quad r' = r'_0$$

si ha

$$(5) \qquad r'^2 = -\frac{1}{r^2} + \frac{2(1+\lambda t)}{r} - 2\lambda \int_0^t \frac{dt}{r} + h \qquad \left(h = r'^2_0 + \frac{1}{r_0^2} - \frac{2}{r_0}\right).$$

Supponiamo che t cresca da $t = 0$ a $t = T$ e proponiamoci di trovare nell'intervallo (0 T) dei limiti superiori per r' ed $\frac{1}{r}$, che indicheremo con R′ ed $\frac{1}{R}$ (1).

Primo caso. $\lambda > 0$. Dalla (5) risulta che si deve avere

$$-\frac{1}{r^2} + \frac{2(1+\lambda t)}{r} + h \geqq 0 \quad , \quad r'^2 < \frac{2(1+\lambda t)}{r} + h.$$

Dalla prima disuguaglianza si ottiene

$$\frac{1}{r} \leqq 1 + \lambda t + \sqrt{(1+\lambda t)^2 + h}.$$

Se $h \leqq 0$, ossia il movimento inizialmente è ellittico o parabolico, si può quindi ritenere:

$$(6) \qquad \frac{1}{R} = 2(1+\lambda T) \quad , \quad R' = \frac{1}{R}.$$

Se $h > 0$ (inizialmente movimento iperbolico), si può prendere

$$(6') \qquad \frac{1}{R} = 2(1+\lambda T) + \sqrt{h} \quad , \quad R' = \frac{1}{R}.$$

Secondo caso. $\lambda < 0$. Conviene scrivere h sotto la forma

$$h = r'^2_0 + \frac{1}{r_0^2} - \frac{2}{r_0} = \frac{1}{r_1^2} - \frac{2}{r_1}$$

dove

$$0 < r_1 < r_0.$$

(1) Vedi G. Armellini, *Il problema dei due corpi di masse variabili* in «Rend. R. Acc. dei Lincei», 2° sem., 1915.

Sempre dalla (5) risulta che r non può mai prendere il valore r_1, nel quale caso il secondo membro risulterebbe negativo. Si può prendere in questo caso

$$(6'') \qquad R \leq r_1 \quad , \quad R' = \frac{\sqrt{1 - 2 r_1 \lambda T}}{R} .$$

in modo che $R < 1$.

4. Adesso siamo in grado di dimostrare la convergenza della serie φ. I limiti superiori R' ed $\frac{1}{R}$ essendo delle quantità maggiori dell'unità, si può trovare un certo numero M' abbastanza grande in modo che si abbia sino ad un certo valore di μ, nell'intervallo $(0\ T)$, le disuguaglianze

$$| a_n | \leq M' (3 + \lambda')^n \frac{R'^n}{R^n} ,$$

dove λ' indica il valore assoluto di λ.

Tenendo conto della formula (4) si fa vedere che la stessa disuguaglianza vale anche per a_{n+1}

$$| a_{n+1} | \leq M' (3 + \lambda')^{n+1} \frac{R'^{n+1}}{R^{n+1}} .$$

Risulta senz'altro che la serie φ è convergente se

$$(7) \qquad (3 + \lambda') T \frac{R'}{R^2} \leq 1 .$$

Tenendo conto dalle (6), (6') e (6''), la condizione di convergenza (7) diviene:

Per $\lambda > 0$, $h \leq 0$

$$a) \qquad (3 + \lambda') T [2 (1 + \lambda T)]^3 \leq 1$$

$\lambda > 0$, $h > 0$

$$b) \qquad (3 + \lambda') T [2 (1 + \lambda T) + \sqrt{h}]^3 \leq 1$$

$\lambda < 0$

$$c) \qquad (3 + \lambda')^2 T^2 (1 - 2 r_1 \lambda T) \leq 1 .$$

Se t fosse negativo, questi risultati s'invertono, come se λ si cambiasse in $-\lambda$.

Si può quindi affermare, che qualunque siano λ e h, purchè $r_0 > 0$, la φ è uniformemente convergente in un certo intervallo di tempo, definito da una delle formule $a)$, $b)$, $c)$. È necessario forse osservare che h non è altro che $2 c_1$.

Pertanto la nostra serie $\varphi = c_1$ è un integrale primo dell'equazione (2). Con mezzi analitici conosciuti si può tirare dalla $\varphi = c_1$, la r', in modo che sia

$$dr = \psi(r, t, c_1)\, dt,$$

la quale ammette per fattore integrante $\frac{\partial \psi}{\partial c_1}$ (1).

Quindi l'integrale generale è data da

$$\int \frac{\partial \psi}{\partial c_1} dr - \int \psi \frac{\partial \psi}{\partial c_1} dt = c_2 .$$

È facile vedere che il nostro metodo è applicabile anche al caso in cui $\mu = f(M + m)$ è un polinomio qualsiasi in t.

Per i limiti superiori di r' ed $\frac{1}{r}$ si deve ricorrere alla Memoria già citata del prof. Armellini.

Fisica. — *Sullo spettro di assorbimento dei permanganati di* K *e* Ca. Nota di EMILIO ADINOLFI, presentata dal Socio M. CANTONE.

Le bande di assorbimento delle soluzioni dei permanganati di K e Ca nello spettro visibile presentano massimi, le cui frequenze rispondono alla stessa legge lineare del tipo $\nu = \nu_0 \pm k\, m$ (2). Nella presente Nota mi propongo di esaminare se possono essere verificate le deduzioni teoriche della teoria dei quanti.

Per la identità dei due spettri di assorbimento dei permanganati alcalini suddetti e per la nessuna influenza della dissociazione elettrolitica sull'assorbimento (3) il vibratore è il Gruppo MnO_4, ad esso quindi sono da attribuirsi le frequenze caratteristiche sia dei quanti di rotazione sia di quelli dipendenti da variazioni di energia dovute alle vibrazioni longitudinali. In tale ipotesi se I è il momento d'inerzia dell'oscillatore e se la velocità angolare passa da ω_1 ad ω, l'assorbimento della radiazione di frequenza ν è legata all'aumento dell'energia cinetica da:

$$h\nu = \frac{1}{2} I \omega_1^2 - \frac{1}{2} I \omega^2 .$$

(1) GOURSAT, op. cit.

(2) E. ADINOLFI, *Sui centri di assorbimento delle soluzioni colorate.* « Rend. R. Accademia dei Lincei », vol. XXIX, 2° sem., fasc. 1°, 1920.

(3) Id. id., vol. XXIX, 2° sem., fasc. 2°, 1920.

E per essere $I\omega$ per la stessa teoria dei quanti un multipo intero di $\frac{h}{2\pi}$ per il passaggio da m ad m_1 del numero dei quanti di rotazione si ha:

$$h\nu = \frac{1}{2I}\left[\left(\frac{m_1 h}{2\pi}\right)^2 - \left(\frac{m h}{2\pi}\right)^2\right] = \frac{h^2}{8\pi^2 I}(m_1^2 - m^2)$$

e quindi:

$$\nu = \frac{h}{8\pi^2 I}(m_1^2 - m^2).$$

E poichè il salto dei numeri quantistici deve essere di ± 1:

$$\nu = \frac{h}{8\pi^2 I}(\pm 2m + 1).$$

Se oltre alla variazione di energia di rotazione il risuonatore, funzionando da oscillatore lineare, passa dall'energia caratterizzata dal numero quantistico di oscillazione n_1 a quella corrispondente al numero n, si avrà una variazione $h(n_1 - n)\nu_0$. Combinando i valori dovuti alle rotazioni con quelli delle vibrazioni longitudinali, con le condizioni: $m_1 = m \pm 1$ e $n_1 - n = 1$, si ottiene:

$$\nu = \nu_0 + B(\pm 2m + 1).$$

Equazione che rappresenta serie di raggi equidistanti la cui differenza costante è:

(1) $$\Delta\nu = 2B = \frac{h}{4\pi^2 I}.$$

Gli spettri di assorbimento dei permanganati di K e Ca in soluzione acquosa sono stati osservati con lo spettro normale di uno spettrografo a reticolo e col metodo della diffusione già descritto nelle precedenti Note.

La curva di assorbimento è indicata dalla fig. 1 dalla quale si rileva che il centro cui corrisponde il numero d'onde 19030 ha la massima intensità e poi seguono con intensità quasi uguale i centri 18276, 19784 cm^{-1}, e infatti questi due sono quelli che unitamente al primo si rendono visibili alle massime diluizioni.

Se si tien conto della distribuzione dei massimi sulla curva di assorbimento la serie delle bande in base alla teoria dei quanti dovrebbe esprimersi con la relazione:

(2) $$\nu = 18653 + 377(\pm 2m + 1)$$

dove le ν sono espresse in cm^{-1}.

In tal caso la frequenza del vibratore individuata dal passaggio $0 \rightarrow 1$ che pur essendo ritenuta possibile non è stata constatata negli spettri di assorbimento dell'HCl, HFl, HBr, H_2O allo stato di vapore, studiati dal Rubens, Sleator ed Imes, appare non solo possibile ma anche la più probabile per essere il centro $\nu_0 + B = 19030\ cm^{-1}$ il più intenso della serie. Differenza sostanziale quindi fra gli spettri di assorbimento dei vapori e quello delle soluzioni esaminate è l'esistenza della cosidetta banda origine con intensità tale da far dedurre che il gruppo atomico può rimanere in condizione di massima stabilità nello stato $m = 0$.

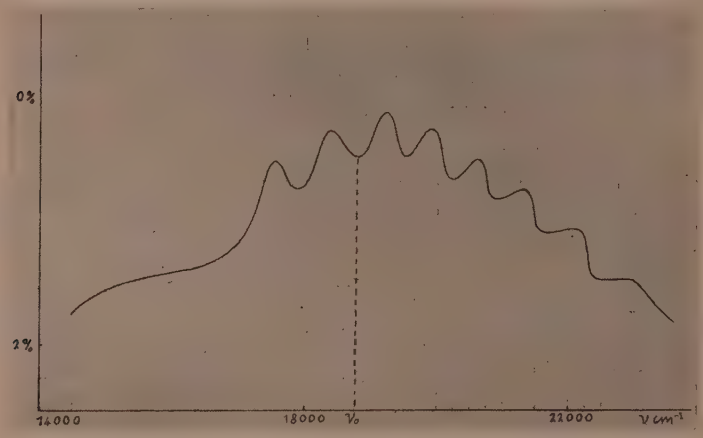


Fig. 1.

Permarrebbe però anche nel caso delle soluzioni dei permanganati la impossibilità dello stato privo di rotazione con l'assenza della vibrazione pura $\nu = \nu_0$. Se poi si ammette col Kratze [1] che il termine corrente della serie, pur variando di un'unità, assuma il valore iniziale $\pm \frac{1}{2}$, la serie delle bande in esame diventa:

$$\nu = 19030 + B(\pm 2m + 1) \qquad (3)$$

con la presenza del termine ν_0, e ciò importerebbe la possibilità di uno stato privo di rotazione.

Stando alla prima espressione della serie si rileva ancora che i massimi relativi ai passaggi $2 \rightarrowtail 3$, $3 \rightarrowtail 4$, $4 \rightarrowtail 5$, $5 \rightarrowtail 6$ sono sostituiti da una zona di assorbimento continuo che comparisce alla concentrazione alla quale si rendono visibili gli otto massimi distinti e che si estende verso il rosso con una rapida diminuzione dell'intensità. Se si prescinde da questa brusca diminuzione dell'intensità la curva della fig. 1 può ritenersi simme-

(1) A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, 4ª ed., p. 712.

trica rispetto all'ordinata passante per la frequenza ν_0 e con buona approssimazione; ai quattro centri non risoluti dovrebbero corrispondere le frequenze calcolate nella seguente tabella:

	calcolate			
	$\nu_0 - 11B$ $2 \rightarrow 3$	$\nu_0 - 9B$ $3 \rightarrow 4$	$\nu_0 - 7B$ $4 \rightarrow 5$	$\nu_0 - 5B$ $5 \rightarrow 6$
$\nu \cdot cm^{-1}$	14560	15260	16012	16768
λ U · Å	6894	6553	6245	5964

	calcolate e osservate								
	$\nu_0 - 3B$ $1 \rightarrow 2$	$\nu_0 - B$ $0 \rightarrow 1$	ν_0	$\nu_0 + B$ $1 \rightarrow 0$	$\nu_0 + 3B$ $2 \rightarrow 1$	$\nu_0 + 5B$ $3 \rightarrow 2$	$\nu_0 + 7B$ $4 \rightarrow 3$	$\nu_0 + 9B$ $5 \rightarrow 4$	$\nu_0 + 11B$ $6 \rightarrow 5$
$\nu \cdot cm^{-1}$	17522	18276	18653	19030	19784	20538	21292	22046	22800
λ U · Å	5707	5472	—	5255	5054	4870	4696	4536	4386

Per fornire altri dati alla indagine sperimentale ho voluto esaminare il variare dell'assorbimento con l'uso di un solvente diverso dall'acqua: ho perciò adoperato l'alcool etilico, uno dei pochissimi solventi del $KMnO_4$ che non dà luogo a molto rapida ossidazione. In soluzione alcoolica il $KMnO_4$ ha una solubilità molto limitata, tale cioè da non permettere di raggiungere la concentrazione alla quale si rendono visibili gli otto centri risoluti; d'altro canto il $Ca(MnO_4)_2$ pur essendo più solubile si ossida con troppa rapidità sì che non è possibile l'osservazione spettroscopica.

I centri delle bande in soluzione alcoolica si presentano spostati verso il rosso rispetto a quelli della soluzione in acqua e sono legati dalla relazione:

$$\nu = 18545 + 362\,(\pm 2m + 1)$$

la quale ci dice che la batocromia in tal caso ottenuta è dipendente sia da una minore frequenza delle oscillazioni longitudinali, sia da una diminuzione del termine B al quale è legato il momento d'inerzia del vibratore.

Calcolando i momenti d'inerzia nei due casi in base alla relazione (1) si ha:

$$I_1 = \frac{6.55 \cdot 10^{-27}}{4\pi^2 \cdot 754 \cdot 3 \cdot 10^{10}} = 7{,}34 \cdot 10^{-42}$$

$$I_2 = \frac{6.55 \cdot 10^{-27}}{4\pi^2 \cdot 724 \cdot 3 \cdot 10^{10}} = 7{,}54 \cdot 10^{-42}$$

Questi valori sono evidentemente più piccoli di quelli che, per masse dello stesso ordine di grandezza, si hanno con sostanze allo stato gassoso; si sarebbe perciò indotti ad ammettere una compenetrazione delle orbite elettroniche, compenetrazione che dovrebbe essere favorita sia dalla distribuzione degli elettroni sulle orbite esterne che dagli elevati valori della pressione superficiale alla quale sono sottoposti i gruppi atomici vibranti.

*
* *

Con soluzioni alcooliche, dato il basso punto di solidificazione del solvente, si poteva far variare considerevolmente la temperatura onde esaminare l'effetto che questa esercita sull'assorbimento; a tale scopo ho ottenuta la solidificazione della soluzione immergendo il tubo da saggio, nel quale era contenuta, nell'aria liquida e successivamente durante la fusione, a temperatura di circa — 100°, ho, col solito metodo, eseguito misure spettroscopiche per individuare la nuova posizione delle bande.

L'annessa tabella riporta gli spostamenti che si sono verificati per confronto con lo spettro ottenuto alla temperatura dell'ambiente:

T = 293		T = 173	
λ	$\nu\ cm^{-1}$	λ	$\nu\ cm^{-1}$
5725	17468	5690	17575
5496	18193	5468	18329
5286	18918	5242	19083
5091	19643	5011	19832
4910	20368	4823	20591

La serie delle bande alla temperatura di 173 K è espressa da:

$$\nu = 18706 + 377\ (\pm 2\,m + 1).$$

La quale ci dice che con l'abbassarsi della temperatura aumenta la frequenza ν_0 e unitamente il momento d'inerzia (poichè per esso si trova lo stesso valore di quello che in soluzione acquosa si ha alla temperatura di 20°) conseguentemente in complesso aumenta l'energia assorbita dalla soluzione.

Dall'insieme delle esperienze eseguite e dalle considerazioni fatte per dare ad esse interpretazione conforme alla teoria dei quanti si possono trarre le seguenti conclusioni:

1. Lo spettro di assorbimento dei permanganati di potassio e di calcio è di rotazione ed oscillazione.

2. La banda origine è non solo presente nella serie, contrariamente a ciò che avviene per le sostanze allo stato gassoso, ma per essere la più intensa rappresenta lo stato più probabile del vibratore.

3. Il momento d'inerzia del gruppo MnO_4 è dell'ordine di grandezza di 10^{-42}, con un raggio di girazione di 10^{-10}; questi valori delle costanti meccaniche del risuonatore, notevolmente più piccoli di quelli che si hanno per sostanze allo stato gassoso, potrebbero spiegarsi come effetto della pressione superficiale la quale dovrebbe favorire un avvicinamento degli atomi vibranti.

4. Passando dal solvente acqua al solvente alcool etilico aumenta il momento d'inerzia e ciò può spiegarsi come conseguenza della diminuita pressione superficiale che varia da 10700 a 2400 atmosfere.

5. Un abbassamento di temperatura della soluzione produce una diminuzione del momento d'inerzia, il che potrebbe essere conseguenza dell'aumento della pressione superficiale.

Fisica. — *Sul comportamento del Selenio sottoposto all'azione delle radiazioni del Mesotorio* [1]. Nota di WASHINGTON DEL REGNO, presentata dal Socio M. CANTONE.

Mentre è ben noto il comportamento del Selenio per l'azione delle radiazioni luminose, ben poco di sicuro si conosce del comportamento di questa sostanza per l'azione dei raggi X e delle radiazioni delle sostanze radioattive.

L'azione efficace di queste diverse radiazioni sulla variazione di resistenza elettrica del Selenio fu messa in evidenza, per quanto da un punto di vista puramente qualitativo, da diversi sperimentatori sin da quando s'iniziarono gli studi sulle proprietà fotoelettriche di questa sostanza. Solo molto più tardi si ebbe qualche ricerca sistematica sull'argomento: ad esempio Brown e Stebbins [2] studiarono l'azione della radiazione complessa, dovuta ad un milligrammo di Radio di attività da 2 a 3×10^6 unità su di una cella tipo Rummer, l'influenza sulla sensibilità della diversa distanza fra cella e sorgente eccitatrice nonchè dell'assorbimento delle radiazioni prodotte da strati di mica di diverso spessore. In quanto all'azione isolata dei raggi γ, azione ancora meno studiata, non pare vi siano altre esperienze oltre quelle del Mc Mahon [3] che esponeva un cristallo di Selenio all'azione dei raggi provenienti da un milligrammo di Radio e filtrati attraverso un millimetro di piombo rilevando un'azione che, a parità di energia, risulta molto più efficace di quella dei raggi X e più ancora delle radiazioni luminose.

Per la limitata estensione di queste ricerche i risultati richiedevano ulteriore conferma sperimentando con sorgenti eccitatrici diverse, fra larghi limiti dell'intensità dell'eccitazione e su di un gran numero di celle data la grande variabilità di comportamento del Selenio. In questa nota sono con-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica sperimentale della R. Università di Napoli.

(2) « Physical Review », vol. XVI, serie seconda, dicembre 1920.

(3) « Physical Review », vol. XXVI, aprile 1908, p. 173.

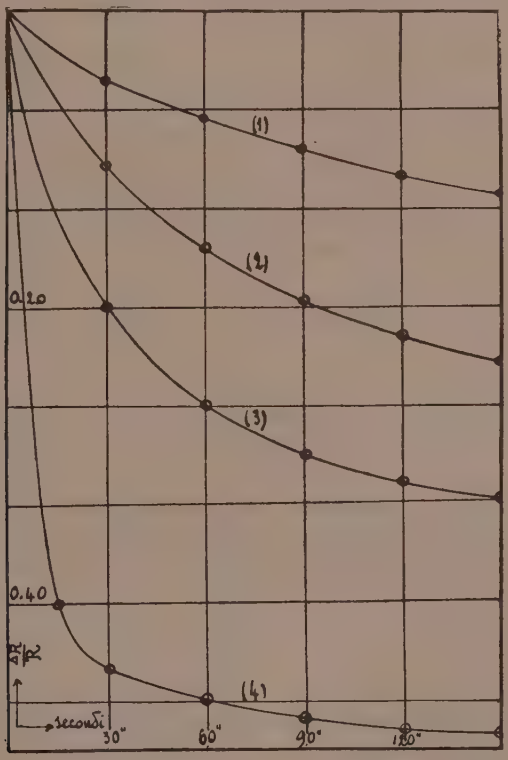
tenuti i risultati di uno studio sull'azione della radiazione del Mesotorio su di una cella Griffin, assai sensibile, costituita da uno strato sottilissimo di Selenio di alta resistenza. Il Mesotorio, la cui azione sul Selenio non è stata precedentemente studiata, era contenuto in una piccola capsula cilindrica del diametro utile di mm. 11 coverta da un sottilissimo strato di mica ed aveva un'attività, misurata nel 1915, pari a quella di milligrammi 27: si disponeva quindi di una radiazione composta di raggi β e raggi γ assai efficaci, specie questi ultimi, per il loro potere penetrante assai poco diverso da quello degli stessi raggi del Radio-C. La distanza fra cella e strato sensibile di Mesotorio variava da un minimo di mm. 7, corrispondente alla capsula messa direttamente sulla cella, ad un massimo di distanza fra capsula e cella di cm. 10: nelle determinazioni con distanze diverse fra cella e mesotorio si faceva uso di cilindri cavi di piombo di varia altezza poggianti sulla cella e portanti all'estremo superiore la capsula di Mesotorio.

Dalle esperienze eseguite risulta innanzi tutto una sensibilità, cioè una variazione relativa della resistenza elettrica del Selenio, notevole, avendosi avuto fino ad un massimo di variazione del 52 % del valore iniziale della resistenza per il Mesotorio addossato alla cella con una esposizione di 4′ e malgrado lo strato di Selenio fosse ricoperto da una laminetta di protezione di celluloide dello spessore di mm. 0,25 che arresta una parte non piccola di raggi β che, come vedremo, sono i più efficaci. Col crescere della distanza fra cella e Mesotorio si ha una diminuzione della sensibilità prima rapida poi più lenta fino ad aversi una sensibilità assai piccola alla distanza di 10 cm. Poichè l'assorbimento dei raggi γ da parte dell'aria per uno spessore di 10 cm. è praticamente trascurabile, la variazione di resistenza è da ritenersi dovuta in massima parte all'azione dei raggi β. Che l'azione dei raggi γ sia piccola in confronto di quella dei raggi β, lo dimostrano anche i dati che si riportano relativi ai valori della sensibilità pel Mesotorio addossato alla cella senza e con un filtro costituito da una lastrina di piombo di mm. 1,1 che mentre elimina completamente i raggi β, lascia passare i raggi γ quasi inalterati avendosi per essi un'intensità ridotta, all'uscita del filtro, al 93 % del valore iniziale: nello specchietto i valori della terza e dell'ottava colonna indicano i valori medii delle diverse serie.

Valori di $\frac{\Delta R}{R}$

Tempi	*Senza filtro:* raggi β e γ			*Con filtro:* raggi γ				
30″	0.35	0.29	*0.320*	0.03	0.04	0.02	0.03	*0.030*
60″	0.36	0.31	*0.335*	0.05	0.07	0.05	0.05	*0.055*
90″	0.37	0.33	*0.350*	0.09	0.11	0.08	0.08	*0.090*
120″	0.38	0.34	*0.360*	0.11	0.14	0.11	—	*0.120*

Dalla figura si rileva poi che con l'aumentare della distanza fra cella e Mesotorio non solo diminuisce la sensibilità, ma si modifica anche la legge con la quale la sensibilità varia col tempo di eccitazione. Si ha cioè una variazione di resistenza tanto più rapida quanto maggiore è la intensità di eccitazione e questo andamento si ottiene sempre, non solo nelle curve di prima eccitazione ma anche in quelle successive, ed anche quando la cella viene sottoposta a periodi di eccitazione e di riposo uguali alternati con



continuità. Quest'ultimo particolare c'induce a ritenere che questo comportamento sia caratteristico della sostanza e non dello stato in cui essa può trovarsi per effetto dei processi di eccitazione ai quali essa viene sottoposta.

In quanto alla variabilità di comportamento di questa sostanza, per la quale fino ad oggi non è stato possibile determinare la relazione che lega l'intensità di eccitazione dei raggi luminosi alla variazione di resistenza elettrica, è da notare che anche per queste radiazioni si hanno valori diversi in corrispondenza ad una stessa intensità di eccitazione. Escluso il caso del Mesotorio addossato alla cella, cioè di intensità troppo forti per le quali non

è possibile avere valori indipendenti dalle modalità e dalla storia dei processi di eccitazione, si ha che i valori medii di determinazioni numerose fatte in corrispondenza alla stessa intensità di eccitazione, per quanto con intervalli di riposo fra un'eccitazione e l'altra differenti, risultano poco diversi. Si riportano ad esempio i risultati avuti per una intensità di eccitazione corrispondente ad una distanza fra cella e Mesotorio di cm. 2,5. Nella tabella I i valori della prima colonna sono le medie di quattro determinazioni fatte con intervalli lunghi di riposo perchè rispettivamente di 48, 24 e 24 ore

Tabella I.

Tempi	$\frac{\Delta R}{R}$		Valori medii
30″	0.16	0.18	*0.170*
60″	0.22	0.25	*0.235*
90″	0.25	0.28	*0.266*
120″	0.28	0.31	*0.295*

Tabella II.

Tempi	$\frac{\Delta R}{R}$			Valori medii
30″	0.16	0.19	0.17	*0.173*
60″	0.23	0.29	0.22	*0.246*
90″	0.25	0.32	0.24	*0.270*
120″	0.27	0.33	0.26	*0.286*

e quelli della seconda colonna sono i valori medii di tre determinazioni fatte con intervalli brevi, rispettivamente di 80 e 40 minuti primi mentre nella tabella II si hanno i valori medii di tre serie di determinazioni fatte con intervalli brevi di riposo rispettivamente di 30, 45 e 60 minuti primi. Le serie della tabella I sono inoltre state fatte in epoca diversa da quelle della tabella II e fra le due serie di determinazioni la cella è stata sottoposta ad eccitazioni di intensità diverse; malgrado ciò, i valori medii delle determinazioni delle due diverse serie non differiscono che di poche unità della terza cifra decimale. Ciò significa che per eccitazioni non troppo forti basta un tempo anche relativamente breve per riportare la cella in condizioni di sensibilità quasi identiche a quelle che precedono l'eccitazione. E che questo tempo sia piccolo lo dimostrano anche alcune esperienze eseguite sottoponendo la cella alternativamente e con continuità a ripetuti periodi di riposo e di eccitazione, con un processo cioè analogo a quelli che in elasticità servono assai bene a caratterizzare l'andamento delle deformazioni in corrispondenza alle forze deformatrici. Qualora si sottoponga difatti il Selenio ad una serie di eccitazioni della stessa durata, l'una separata dall'altra da un periodo di riposo di durata eguale a quella di eccitazione, e questo processo sia operato con continuità, anche per valori piccoli della durata di eccitazione e di ricupero, come ad esempio un minuto primo, si ha che la sensibilità diminuisce notevolmente nel passaggio dalla prima alla seconda eccitazione, assai poco nelle eccitazioni successive, mentre il ricupero, piccolo

dopo la prima eccitazione, va aumentando nelle successive in modo che dopo alcuni cicli si ha una sensibilità quasi costante ed un ricupero dello stesso ordine di grandezza della variazione di resistenza. La cella mostra cioè dopo i primi cicli una variazione di resistenza pressochè costante, malgrado il tempo piccolo di ricupero e quasi nessuna differenza fra i valori iniziale e finale della resistenza elettrica per ogni ciclo, malgrado si abbiano intensità di eccitazione anche forti. Questo fatto dimostra che per giudicare della rapidità con la quale il Selenio ritorna dopo l'eccitazione alla sensibilità primitiva non basta riferirsi alle esperienze fatte esponendo la cella ad una sola eccitazione, specie se si tratta della prima eccitazione dopo un lungo periodo di riposo, e che l'affermazione di qualche autore, fatta in base ad esperienze di tal genere, che il Selenio presenti un'inerzia per queste radiazioni maggiore di quella corrispondente all'eccitazione con raggi luminosi, sia da ritenere non corrispondente al comportamento effettivo di questa sostanza.

Come comportamento generale poi della cella sottoposta ad eccitazione con queste speciali radiazioni ho rilevato che nelle esperienze, durate diversi mesi, ad intervalli di tempo più o meno lunghi la cella passa, qualche volta anche bruscamente, da un comportamento regolare ad un comportamento irregolare tale da non essere possibile alcuna misura se non dopo un lungo periodo di riposo.

Questo effetto è tanto più cospicuo quanto maggiore è l'intensità di eccitazione, per il Mesotorio addossato alla cella non essendo possibile avere buoni valori se non riducendo al minimo i periodi di eccitazione con dei lunghi riposi fra un'eccitazione e l'altra.

Che questo comportamento, che si è avuto con tutte le intensità di eccitazione, sia caratteristico del particolare tipo di cella usato (strato sottile) o invece, come pare più probabile, della speciale natura delle radiazioni eccitatrici, potrà risultare dalle ulteriori ricerche in corso su celle anche di spessore non piccolo ed eccitate anche con raggi ordinari e con raggi X, non avendosi per ora alcun accenno ad un comportamento simile nelle ricerche dei precedenti esperimentatori. Nè in queste ricerche è detto se le celle di Selenio sottoposte a queste eccitazioni mostrino col tempo aumento della resistenza elettrica, cosa che dovrebbe dedursi dalle mie esperienze avendosi avuto per la cella da me usata un continuo aumento della resistenza fino ad un valore della resistenza doppio di quello iniziale.

Qualora questo comportamento fosse generale, si dovrebbe concludere che l'azione continua di queste radiazioni ha effetto sull'assetto della struttura interna della sostanza, cosa che non è da ritenere improbabile, specie se si tien conto della notevole quantità di energia impegnata nelle radiazioni β.

Chimica. — *Sulla composizione chimica dell'ortite di Ambatofotsikely (Madagascar)* [1]. Nota del dott. G. Carobbi, presentata dal Socio F. Zambonini.

Per quanto Kokšarov [2] e Hermann [3] abbiano, pressochè contemporaneamente, nel 1847-48, riconosciuto le strettissime relazioni che intercedono, dal punto di vista morfologico, fra l'epidoto e le ortiti, pure soltanto molto più tardi fu possibile stabilire il loro isomorfismo, con la dimostrazione che anche le rispettive composizioni chimiche erano riconducibili ad una stessa formula generale. Nè poteva essere diversamente. La vera formula dell'epidoto, intuita da Tschermak [4] e da Kenngott [5], fu stabilita su sicure analisi soltanto nel 1872 da Ludwig [6], e, quanto alle ortiti, la trasformazione, chiamata, più tardi, metamittica dal Brögger, in sostanze amorfe, spesso profondamente idratate, con composizione ben diversa dalla iniziale, rendeva oltremodo difficile il fissare una formula certa. Nè mancavano, inoltre, le difficoltà teoriche. Finchè si ritennero bivalenti i metalli della cerite, non era, evidentemente, possibile, rappresentare con un'unica formula la composizione dell'epidoto e dell'ortite: quest'ultimo minerale, infatti, presentava, rispetto al primo, un forte difetto di elementi trivalenti ed un eccesso, invece, di bivalenti. Cambiate le nostre idee, grazie alle intuizioni geniali del Mendeleev, intorno alla valenza dei metalli della cerite, era aperta la via ad un possibile accordo fra i risultati della cristallografia e quelli della chimica intorno all'epidoto ed all'ortite. E Nils Engström [7] con un lavoro di fondamentale importanza, potè, appunto, dimostrare che le ortiti non troppo alterate hanno la medesima formula dell'epidoto $H\,Ca_2\,R'''_3Si_3\,O_{13}$: mentre nell'epidoto $R''' = Al, Fe$, nell'ortite $R''' = Al$, (Ce, La, ecc.), Fe. Engström ammise anche l'esistenza di ortiti più ricche in acqua, rispondenti alla formula $H_4\,Ca_4\,R'''_6\,Si_6\,O_{27}$, ma F. Zambonini [8], studiando la disidratazione di una ortite di Arendal con 5.75 % H_2O di-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Napoli diretto dal prof. F. Zambonini.

(2) « Verhandl. K. russ. min. Gesellsch. », 1847, 174.

(3) « Journ. prakt. Ch. », 1848, *43*, 99.

(4) « Litz. Berichte Wiener Akad. Wiss. », *4*, 585 (1864).

(5) « Neues. Jahrb. für Min. Geol. », u. s. w. 1871, 449.

(6) « Tschermak's min. Mitth. », 1872, 187.

(7) *Undersökning af nogra mineral, som innehaalla sällsynta jordarter*, in « Diss. », Upsala, 1877.

(8) *Contributo allo studio dei silicati idrati.* « Atti R. Acc. Sc. Fis. e Mat. di Napoli », 1908 (2°), XIV, I, p. 76.

mostrò che l'eliminazione dell'acqua avveniva in modo ben diverso che nell'epidoto, sì da far ritenere che, almeno in gran parte, non appartenesse alla costituzione del minerale. Lo Zambonini potè, così, stabilire che il secondo tipo di ortiti di Engström non esiste, ma che, al contrario, tutte quelle ortiti che contengono più acqua di quella richiesta dalla formula tipica $H R_2^{\cdot\cdot} R_3^{\cdot\cdot\cdot} Si_3 O_{13}$ sono da considerare come prodotti di alterazione più o meno avanzata.

Ora, nei suoi studi di importanza così eccezionale sui minerali del Madagascar, il prof. A. Lacroix si è occupato anche dell'ortite [1], frequente nelle pegmatiti malgascie, ed ha pubblicato i resultati seguenti, ottenuti da F. Pisani nell'analisi dell'ortite di Ambatofotsikely:

		R. M.		
SiO_2	32.00	0.531	0.531	2.46
ThO_2	5.60	0.014		
Al_2O_3	12.40	0.121		
Ce_2O_3	9.08	0.028	0.216	1
$(La, Di)_2O_3$	7.38	0.023		
Y_2O_3	0.40	0.002		
Fe_2O_3	4.50	0.028		
FeO	11.60	0.161		
MnO	0.50	0.007	0.459	2.12
MgO	0.54	0.013		
CaO	15.58	0.278		
H_2O	1.24			
	100.82			

L'analisi di Pisani conduce ai rapporti:

$$R^{\cdot\cdot}O : R_2^{\cdot\cdot\cdot}O_3 : SiO_2 = 2.12 : 1 : 2.46$$

considerando il torio come sostituente dei metalli della cerite, il che è reso ammissibile dalle ricerche di Wyrouboff [2] e da quelle recenti di Zambonini [3].

I rapporti su indicati sono nettamente diversi da quelli richiesti dalla formula dell'ortite:

$$R^{\cdot\cdot}O : R_2^{\cdot\cdot\cdot}O_3 : SiO_2 = 1.33 : 1 : 2$$

sempre a prescindere dall'acqua.

(1) *Minéralogie de Madagascar*, 1922, I, 452.

(2) *Nouvelles recherches sur les silicotungstates.* « Bull. Soc. franç. de minér. », *28*, 201, 1905.

(3) *Sul molibdato normale di torio.* « Rend. R. Accad. Naz. Lincei », [5], *32*, 518 (1923).

Se l'analisi di Pisani era esatta, il minerale di Ambatofotsikely doveva considerarsi come una specie nuova, diversa dall'ortite. Appariva, perciò, interessante il confermare od il correggere, mediante nuove ricerche, i risultati del Pisani.

Il prof. Lacroix inviò volentieri al prof. Zambonini un frammento del minerale di Ambatofotsikely, ed il prof. Zambonini mi incaricò di eseguire una nuova analisi.

Procedei, innanzi tutto, con grande scrupolo alla purificazione del materiale da sottoporsi all'analisi. Il minerale venne ridotto in piccoli frammenti, che furono cerniti ad uno ad uno con l'aiuto di una forte lente cercando di eliminare ogni sostanza estranea.

La polvere ottenuta pestando questi frammenti fu poi sottoposta ad un ulteriore frazionamento mediante i liquidi pesanti. Usai, a questo scopo, ioduro di metilene diluito con toluene fino a raggiungere una densità di 3.1.

Il trattamento fu ripetuto varie volte, prendendo sempre quella parte di sostanza, che, più rapidamente si separava sul fondo dell'imbuto separatore.

Per l'analisi totale si usarono gr. 0,9 di minerale che furono attaccati, in crogiolo di platino, con carbonato sodico Kalbaum. Dal prodotto della fusione separammo la silice per trattamento con HCl seguendo la solita tecnica. Non trascurai di tirare il liquido nuovamente a secco, dopo una prima filtrazione. Tenni anche conto delle tenui quantità di silice presenti nel precipitato ottenuto con cloruro ed idrossido di ammonio; esse furono separate seguendo le indicazioni di F. W. Hillebrand (1).

Aggiungo che il biossido di silicio raccolto e calcinato in crogiolo di platino fu poi attaccato con HF e H_2SO_4, al fine di apprezzare le piccole quantità di ossidi di ferro e alluminio che sempre include.

La precipitazione degli idrossidi di Fe, Al, ecc., fu ripetuta varie volte al fine di separare tutto il calcio. Il manganese fu dosato colorimetricamente ossidando con persolfato di ammonio in presenza di nitrato d'argento secondo M. Marshall (2) e H. E. Walters (3) e tenendo conto delle precauzioni che consiglia W. Hillebrand (4).

Per la separazione del torio dagli altri elementi delle terre rare, ci servimmo di ripetute precipitazioni con tiosolfato sodico.

Gli elementi del gruppo del cerio furono separati da quelli del gruppo dell'ittrio e del terbio per aggiunta di un eccesso di solfato potassico.

Per il dosaggio del cerio preferimmo il metodo sperimentato da Meyer e Schweitzer (5) e più recentemente esaminato anche da Lenhrer e Meloche (6). Usammo permanganato N/10 e lavorammo in presenza di un eccesso di magnesia.

Il ferro ferroso fu determinato attaccando il minerale con HF e H_2SO_4 in ambiente di acido carbonico e seguendo la tecnica consigliata da Pratt (7). Il dispositivo sperimen-

(1) *The analysis of silicate ad carbonate rocks*, Washington, 1910.
(2) « Chem. News », *83*, 76 (1901).
(3) « Chem. News », *84*, 239 (1901).
(4) *The analysis of silicate and carbonate rocks*, Washington, 1910.
(5) « Z. anorg. Chem. », *54*, 104 (1907).
(6) « J. Amer. Chem. Soc. », *38*, 66 (1916).
(7) « Am. Jour. Sci. », [3], *48*, 150 (1894).

tale di Pratt è infatti assai più semplice e più comodo di quelli consigliati da Cook (1) e da Treadwell (2).

L'acqua totale fu determinata per pesata diretta seguendo il noto metodo di S. L. Penfield (3). Risultò eguale a 0.73 %. Riscaldato a 110° il minerale da me analizzato perdeva il 0,15 % del suo peso.

I resultati della mia analisi possono così riassumersi:

		Rapporti molecolari		
SiO_2	30.42	0.505	0.505	1.93
ThO_2	2.37	0.006		
Al_2O_3	17.00	0.166		
Ce_2O_3	8.09	0.025	0.262	1
$(La\ ecc.)_2O_3$	8.31	0.025		
Y_2O_3	1.42	0.006		
Fe_2O_3	5.45	0.034		
FeO	11.96	0.166		
MnO	0.80	0.011	0.416	1.58
CaO	13.38	0.239		
H_2O —	0.15			
H_2O +	0.58			
Totale	99.93			

Peso specifico 3.38.

La mia analisi conduce quindi ai seguenti rapporti molecolari:

$$R''O : R''_2O_3 : SiO_2 = 1.58 : 1 : 1.93$$

abbastanza vicini a quelli dell'ortite tipica 1.33 : 1 : 2 (prescindendo dall'acqua), ma notevolmente diversi da quelli risultanti dall'analisi di Pisani: 2.12 : 1 : 2.46.

In base alla mia analisi, il minerale di Ambatolotsikely è da considerarsi come un'ortite parzialmente disidratata, un po' arricchita in R''O rispetto alle ortiti intatte.

Il materiale da me analizzato era certamente identico a quello del Pisani, come risulta dal peso specifico (3.38 Carobbi, 3.4 Pisani): le differenze più salienti nei dati analitici si riferiscono al calcio ed al silicio (io ho trovato 2 % in meno di CaO e di SiO_2) e, sopratutto, al torio ed all'alluminio. Mentre Pisani dà ThO_2 5.60 %, Al_2O_3 12.40 %, io ho trovato soltanto 2.37 % ThO_2 e 17.00 % Al_2O_3.

(1) « Am. Jour. Sci. », *44*, 347 (1867).
(2) *Trattato di chimica analitica.*
(3) « Am. Jour. Sci. », [3], *48*, 31 (1894), « Z. anorg. Chem. », 7, 22 (1894).

Mineralogia. — *Sull'antimonite di Wolfsberg (Harz).* Nota[1] della dott.ssa PIA GRAVINO presentata dal Socio F. ZAMBONINI[2].

Tra le molte forme che vennero attribuite finora alla stibina, parecchie rimangono tuttavia discutibili e fra queste si devono annoverare, senza dubbio per la massima parte, quelle ammesse da Koort[3] nei cristalli di Wolfsberg (Harz) e di Casparizeche presso Arnsberg (Westfalia), in base all'esame di nove individui della prima località e di quattro della seconda.

In essi il Koort credette di poter stabilire complessivamente 39 forme nuove, di cui 26 nella sola zona verticale; ma, come osservò poco dopo il Goldschmidt[4], dette affermazioni sono così incompletamente fondate, almeno per quanto risulta dalla pubblicazione di Koort, che non possono in alcun modo essere accolte senz'altro tra le forme di questo minerale. Infatti esse non vennero accettate dal Goldschmidt, nè allora (l. c.) nè in seguito[5], ed in analoga considerazione esse furono poi tenute da Grünling[6], ed anche Hintze[7] le riporta separate dall'elenco generale delle forme indiscutibilmente acquisite alla specie.

Però alcune di queste forme malsicure, pur rimanendo ben a ragione tuttora completamente discutibili nei cristalli esaminati dal Koort, per lo scarso valore probativo di quel suo lavoro, risultano essere state in seguito rinvenute in altre antimoniti e sembrano perciò definitivamente accertate per la specie; tali sono ad es. tra i prismi: la {5·11·0} osservata da Palache su cristalli del Giappone[8], la {530} rinvenuta da O. Neff sul minerale di Felsöbanya[9] e da Quercigh su quello di Karassi (Anatolia)[10], la {520} e la {540} trovate dal Neff tanto sui citati cristalli quanto su quelli

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Palermo, diretto dal prof. Emanuele Quercigh.

(2) Presentata nella seduta del 3 gennaio 1926.

(3) W. KOORT, *Beitrag zur Kenntniss des Antimonglanzes*, Inaug. Diss. der Univ. Freiburg i/B, Berlin (1884).

(4) V. GOLDSCHMIDT, *Index der Krystallformen der Mineralien*, Berlin (1886) I, 224.

(5) V. GOLDSCHMIDT, *Atlas der Krystallformen der Min.*, Heidelberg (1913) Text I, 68.

(6) F. GRÜNLING, «Zeitschrift f. Kryst.», 12 (1887) 81.

(7) C. HINTZE, *Handbuch d. Mineralogie*, Leipzig (1898) I, 367.

(8) C. PALACHE, in «Goldschmidt», *Atlas d. Krystallformen*, Heidelberg (1913) Text I, 66.

(9) O. NEFF, *Ueber Antimonit von Felsöbanya*, «Beitrage zur Kryst. und Min. herausg von Victor Goldschmidt», I (914–16) 106.

(10) E. QUERCIGH, *Sull'antimonite di Karassi*, «Rend. R. Accad. Naz. Lincei», 32 (1923), II, 411.

di Ichinokawa [1], e tra le bipiramidi: la {133} trovata da Dana [2] su individui di provenienza giapponese e quindi da Lüdecke [3] in altri dell'Harz, e la {263} accertata da Neff con 11 osservazioni su quelli di Felsöbanya e con 16 su quelli di Ichinokawa.

Perciò mi è sembrato opportuno, avendone l'occasione ed incoraggiata dal prof. Quercigh, di eseguire lo studio di un esemplare di antimonite proveniente da Wolfsberg, che fa parte della collezione di questo Istituto di Mineralogia e che presenta, nelle cavità irregolari ed angolose di cui è provvisto, dei cristallini con aspetto interessante, perchè diverso da quelli ben noti, per tale giacimento, fin dalle ricerche di Krenner [4].

Il campione è molto modesto; ha però permesso, in seguito ad indispensabili frazionamenti, di isolarvi sette individui che mi è stato possibile misurare, ottenendo alcune conclusioni che portano un contributo alla conoscenza del minerale di Wolfsberg e della specie in generale, e permettono ancora di confermare qualcuna delle asserzioni di Koort a tale riguardo. L'antimonite è in questo esemplare associata a solo quarzo compatto bianco, in venature più o meno parallele, o jalino in nitidi cristallini formati semplicemente dal prisma e dai due romboedri; si presenta per lo più in fasci piegati e contorti ed in masserelle aventi un'unica direzione di sfaldatura perfetta; i cristalli, che raramente si presentano unici, sono impiantati per un estremo dell'asse z e terminati all'estremità libera da faccette discretamente conformate con sviluppo per lo più non equivalente nei diversi ottanti, hanno uno spessore di circa 1/2 mm. per una lunghezza variabile da 1 a 2, possiedono discreto numero di facce ed hanno in generale buona lucentezza.

Le forme osservate sono 26 e cioè:
{010}, {290}*, {140}, {130}, {5·11·0}, {120}, {450}*, {110}, {540}, {430}, {530}, {520}, {210}, {410}, {920}*, {910}*, {111}, {112}, {213}, {223}, {233}, {263}, {283}, {343}, {123}, {133}, di cui quelle segnate con asterisco sono nuove per l'antimonite, poichè la {920} non mi risulta essere mai stata menzionata e le: {290}, {450}, {910}, furono ammesse finora solo da Koort, senza alcun consenso nel campo mineralogico.

Le {5·11·0}, {540}, {530}, {520}, {410}, {223}, {233}, {263}, {283}, risultano ora stabilite anche per il minerale di Wolfsberg.

Le combinazioni rinvenute sono:

(1) {010}, {920}, {120}, {110}, {410}, {111}, {112}, {223}.
(2) {010}, {290}, {110}, {520}, {111}, {112}, {223}, {233}.
(3) {010}, {120}, {110}, {210}, {111}, {112}, {223}, {263}, {123}.

(1) O. Neff, *Ueber Antimonit von Ichinokawa* (Japan) l. c., II (1923) 47.
(2) J. S. Dana, *On the stibnite of Japan*, « Am Journ. of Sc. », 3 (1883), 26, 219.
(3) O. Lüdecke, *Min. d. Harz* (1896) 95.
(4) J. Krenner, « Sitzb. Akad. Wien », 51 (1865), 72.

(4) {010}, {120}, {110}, {540}, {430}, {111}, {213}, {223}, {283}, {343}.

(5) {010}, {290}, {140}, {120}, {110}, {430}, {910}, {111}, {223}, {263}, {283}.

(6) {010}, {130}, {110}, {520}, {210}, {920}, {111}, {112}, {213}, {223}, {263}, {133}.

(7) {010}, {140}, {5·11·0} {120}, {450}, {110}, {530}, {910}, {111}, {112}, {213}, {223}, {233}, {263}, {283}.

Nella zona verticale ad eccezione del prisma {110} (che ha facce ben sviluppate ed è di gran lunga dominante su tutti gli altri prismi) e del pinacoide {010} (che però gli rimane sempre molto subordinato) conferendo così ai cristalli uno sviluppo quasi identico secondo le due direzioni di *x* ed *y*, tutte le altre forme sono ridottissime, con faccette spesso addirittura lineari e talvolta parzialmente mancanti.

La {290} affermata finora, nell'antimonite, solo da Koort, fu da me rinvenuta al completo in due cristalli con faccette esili, ma immagini soddisfacenti, perciò data la concordanza delle misure ritengo si possa considerare stabilita.

La {140} si presenta pure in 2 individui, in uno dei quali accompagnata dalla {290}.

La {130} comparisce in un cristallo con due faccette belle, visibili ad occhio nudo, e due altre lineari che danno immagini debolissime.

La {5·11·0}, già trovata da Koort e poi da Palache, fu collocata fra le forme rare ed incerte da Goldschmidt (l. c.), e si può considerare oramai accertata, credo, per la stibina, avendola io pure rinvenuta in un cristallo con quattro faccette che danno immagini soddisfacenti ed in buon accordo con il simbolo.

La {120} è abbastanza frequente e talora un pochino più sviluppata degli altri prismi; in un cristallo comparisce solo con una coppia di facce parallele.

La {450} fu notata in un cristallo con quattro faccette che diedero misure indiscutibili per bontà delle immagini e concordanza dei valori; finora questo prisma era stato ammesso solo da Koort.

La {540} che è pure una delle forme di Koort, ma fu da lui ammessa per errore di calcolo (il valore angolare che egli, infatti, trovò con {010} è troppo lontano { = 51° 1'} da quello che il simbolo {540} richiede { = 51° 33'}, invece tra quelli meno complicati che si potevano proporre con maggiore approssimazione sarebbe stato il simbolo {11·9·0} = 50° 55'), si presenta in uno dei miei cristalli con due faccette sole, parallele, con immagini discrete. Per l'antimonite questa forma è già stata accertata dal Neff nel suo lavoro, tanto per il giacimento ungherese che per il Giappone; a Wolfsberg, almeno nel cristallo in parola, essa esiste indubbiamente.

La {430} si osserva in un cristallo con quattro faccette, in un altro con due non parallele.

La {530}, ammessa da Koort ed accertata poi per il minerale da Neff e da Quercigh, esiste in uno di questi cristalli con tre faccette.

La {520} che è pure uno dei prismi di Koort, fu acquisita al minerale da Neff per entrambi i giacimenti studiati, e risulta accertata in due dei cristalli di Wolfsberg con 7 faccette complessivamente.

La {210} è presente in due individui.

La {410}, trovata per primo dal Palache e collocata tra le forme rare ed incerte dal Goldschmidt, si riscontra in uno dei miei cristalli; la forma è già stata accertata dal Neff per il minerale del Giappone.

La {920}, riscontrata in due cristalli, è nuova per l'antimonite.

La {910}, già ammessa da Koort, può considerarsi accertata per la specie e per la località, comparendo in un cristallino con tre faccette ed in un altro con due, tutte in posizioni concordanti col simbolo.

Posso notare che in un cristallo tre facciuzze lineari danno immagini molto deboli che formano con {010} gli angoli 3° 32′, 3° 40′ e 3° 45′, con media di 3° 39′, valore che sarebbe bene rappresentato dal simbolo {1·16·0} per cui si calcola 3° 36′; il Koort assieme a molte forme ad indici relativamente grandi ammise, in base all'angolo 3° 25′, combinata nei suoi cristalli la forma {1·17·0}. La scarsezza di dati indiscutibili non permette evidentemente una conclusione in proposito.

I prismi di primo e secondo ordine mancano in questi cristalli. Tra le bipiramidi la {111} è costantemente dominante, subordinate le {112}, {223}, e le rimanenti sempre molto piccole, cosicchè anche l'aspetto terminale di questi cristalli è in certo modo uniforme, analogamente a quanto accade nella zona [001] per la grande estensione di {110} rispetto agli altri prismi.

La {112} manca solo in 2 individui, in qualche altro è molto ridotta, nei rimanenti assai poco sviluppata; la {343} invece comparisce, con 2 sole facciuzze, in un cristallo.

Delle bipiramidi {2 *k* 3}, la {223} che è anche la più frequente, domina sulle altre che sono ridottissime e talvolta rappresentate da tre o due sole facciuzze; la {213} comparisce in 3 cristalli con facce piccole; la {223}, osservata già da Dana e da Krenner, elencata fra le forme rare ed incerte dal Goldschmidt, e già stata confermata da Neff sui cristalli di Felsöbanya, è presente in tutti gli individui esaminati; la {223}, osservata pure da Dana ed inclusa, con la precedente e le {263} e {283}, nel predetto elenco del Goldschmidt, fu da me riscontrata due volte, essa era stata confermata da Neff sui cristalli ungheresi, nei quali egli potè osservare anche la {263}, da me rinvenuta quattro volte e ben nota per le ricerche di Dana, Krenner e Luedecke, essa fu già ammessa per Wolfsberg da Koort; la {283}, conosciuta per opera di Dana e di Luedecke, compare in tre dei miei cristalli con buone faccette.

Angoli misurati	Numero	Limiti delle misure	Medie	Valori calcolati (costanti di Dana)	Differenze
010 : 290	8	12° 18′ – 12° 51′	12° 32′	12° 37′	— 5′
: 140	8	13° 47′ – 14° 25′	14° 10′ ½	14° 8′	+ 2′ ½
: 130	4	18° 10′ – 18° 49′	18° 27′	18° 34′	— 7′
: 5·11·0	4	24° 23′ – 24° 54′	24° 41′ ½	24° 36′	+ 5′ ½
: 120	18	26° 18′ – 26° 55′	26° 40′	26° 44′	— 4′
: 450	4	38° 40′ – 39° 3′	38° 49′	38° 52′	— 3′
: 110	14	44° 52′ – 45° 30′	45° 10′	45° 13′	— 3′
: 540	2	51° 26′ – 51° 45′	51° 35′ ½	51° 33′	+ 2′ ½
: 430	6	53° 11′ – 53° 39′	53° 24′	53° 20′	+ 4′
: 530	3	58° 52′ – 59° 28′	59° 9′	59° 14′	— 5′
: 520	7	68° 0′ – 68° 37′	68° 11′	68° 21′	— 10′
: 210	8	63° 11′ – 63° 56′	63° 44′	63° 36′	+ 8′
: 410	4	75° 47′ – 76° 23′	76° 12′	76° 4′	+ 8′
: 920	8	77° 24′ – 77° 50′	77° 37′	77° 34′	+ 3′
: 910	5	83° 20′ – 83° 57′	83° 34′	83° 42′	— 8′
110 : 133	3	48° 50′ – 49° 14′	49° 0′	49° 9′	— 9′
: 111	15	34° 22′ – 34° 58′	34° 44′	34° 41′	+ 3′
: 112	15	53° 48′ – 54° 24′	54° 7′	54° 9′	— 2′
: 123	4	54° 40′ – 55° 14′	54° 52′	54° 59′	— 7′
: 343	2	31° 16′ – 31° 42′	31° 29′	31° 25′	+ 4′
: 213	9	54° 29′ – 55° 13′	54° 56′ ½	54° 51′	+ 5′ ½
: 223	10	45° 30′ – 46° 28′	45° 55′	46° 4′	— 9′
: 233	8	40° 20′ – 40° 55′	40° 32′	40° 33′	— 1′
: 263	14	35° 37′ – 36° 22′	35° 59′	35° 53′	+ 6′
: 283	11	35° 48′ – 36° 26′	36° 10′	36° 14′	— 4′
010 : 133	2	45° 41′ – 46° 9′	45° 55′	46° 5′	— 10′
: 233	4	49° 43′ – 50° 15′	49° 51′ ½	49° 58′	— 6′ ½
: 111	12	54° 14′ – 54° 51′	54° 30′	54° 36′	— 6′
: 112	12	65° 20′ – 66° 0′	65° 37′	65° 38′	— 1′
: 123	3	56° 54′ – 57° 36′	57° 15′	57° 18′	— 3′
: 343	2	46° 28′ – 46° 52′	46° 40′	46° 33′	+ 7′
: 213	8	73° 55′ – 74° 40′	74° 18′	74° 21′	— 3′
: 223	8	60° 21′ – 61° 2′	60° 44′	60° 45′	— 1′
: 263	6	30° 24′ – 31° 6′	30° 50′	30° 45′	+ 5′
: 283	6	23° 28′ – 24′ 25′	23° 45′	24° 3′	— 8′
111 : 283	3	30° 59′ – 31° 23′	31° 11′	31° 17′	— 1′
: 263	3	24° 52′ – 35° 37′	25° 9′	24° 59′	+ 10′
: 112	2	19° 20′ – 19° 48′	19° 34′	19° 28′	+ 6′

La {123} ben nota e la {133} osservata da Dana sui cristalli del Giappone, da Luedecke su quelli di Wolfsberg ed ivi notata anche da Koort, compaiono ciascuna in un individuo rispettivamente con quattro e tre faccette, che però danno immagini buone e valori soddisfacenti.

Le misure eseguite sono in ottimo accordo con le costanti determinate dal Dana, alcune di esse specialmente relative alle forme più interessanti sono raccolte nella Tabella a pagina 214.

La densità determinata col picnometro sul materiale sceltissimo risultò di 4.654 a 18°; questo risultato coincide praticamente colle osservazioni di Koort (D = 4.656) e con le migliori determinazioni che si posseggono per il minerale più puro.

Data la complessità della formazione metallifera negli scisti devoniani di Wolfsberg, ove l'antimonite si presenta accompagnata anche da solfosali, come bournonite, zinkenite, jamesonite, ecc., ho voluto esaminare con cura chimicamente questo minerale: mi risultò molto puro, difatti riuscirono negative le ricerche per l'arsenico ed il bismuto, come pure quelle per il piombo e per il rame.

Chimica. — *L'azione catalitica dei metalli del gruppo del platino e il loro grado di suddivisione* [1]. Nota II di G. R. Levi e R. Haardt, presentata [2] dal Socio G. Bruni.

A seguito del nostro precedente lavoro su questo argomento [3] riferiamo qui sugli altri metalli del gruppo del platino finamente divisi rimandando alla Nota precedente per ogni dettaglio sul metodo impiegato.

Palladio.

1. *Nero di palladio Poulenc.* — Anche qui come pel platino abbiamo esaminato in primo luogo un preparato del commercio: il fotogramma relativo è riportato nella fig. 1 della tav. I, all., e la registrazione al microfotometro nella fig. 11 della tav. II.

I valori osservati sono:

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale del Politecnico di Milano.
(2) Presentata nella seduta del 17 gennaio 1926.
(3) «Rendiconti dei Lincei», vol. III (6), p. 91 (1926).

$h_1\ h_2\ h_3$	$\theta/2$	$1/\cos\theta/2$	B in mm.
111	20,05	1,064	1,267
200	23,05	1,087	1,284
220	33,95	1,205	1,378
311	40,90	1,322	1,470
331	59,75	1,983	2,020
420	62,25	2,144	2,150

Da essi si calcola col metodo dei minimi quadrati:

$$(1)\quad 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\cdot\frac{\lambda}{\Lambda}=\frac{2}{57}\cdot 0{,}8278\quad;\quad (2)\quad b=\frac{2}{57}\cdot 0{,}3708\,.$$

La rappresentazione grafica della retta si trova contrassegnata con 1) nella fig. 1 del testo. Dalla (1) si ottiene $\Lambda = 49{,}8\ \text{Å} = 4{,}98\ \mu\mu$;

Il lato del granello corrisponde quindi a circa 13 volte il valore del lato della cella elementare ed appare perciò di dimensioni confrontabili a quelle del preparato di platino 2) del precedente lavoro.

2. *Nero di palladio da* $PdCl_2$ *e idrato di idrazina.* – La soluzione 1 a 100 di $PdCl_2$ fu ridotta a 50-60° con idrato di idrazina e il prodotto lavato e asciugato nel vuoto a 100°. Il fotogramma relativo a questo preparato è rappresentato nella fig. 2 della tav. I e la relativa registrazione nella fig. 12 (tav. II). I valori osservati sono:

$h_1\ h_2\ h_3$	$\theta/2$	$1/\cos\theta/2$	B in mm.
111	20,05	1,064	1,158
200	23,05	1,087	1,175
220	33,95	1,205	1,231
311	40,90	1,322	1,287
331	59,75	1,983	1,618
420	62,25	2,144	1,690

Da questi si ottiene:

$$(1)\quad 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\cdot\frac{\lambda}{\Lambda}=\frac{2}{57}\cdot 0{,}500\quad;\quad (2)\quad b=\frac{2}{57}\cdot 0{,}6205\,.$$

La rappresentazione grafica della retta si trova contrassegnata con 2) nella fig. 1 del testo. Dalla (1) si ricava: $\Lambda = 82{,}4$ Å $= 8{,}24$ μμ. Il lato della particella corrisponde quindi a circa 21 volte il lato della cella elementare, ed appare perciò assai più notevole di quello del prodotto commerciale Poulenc.

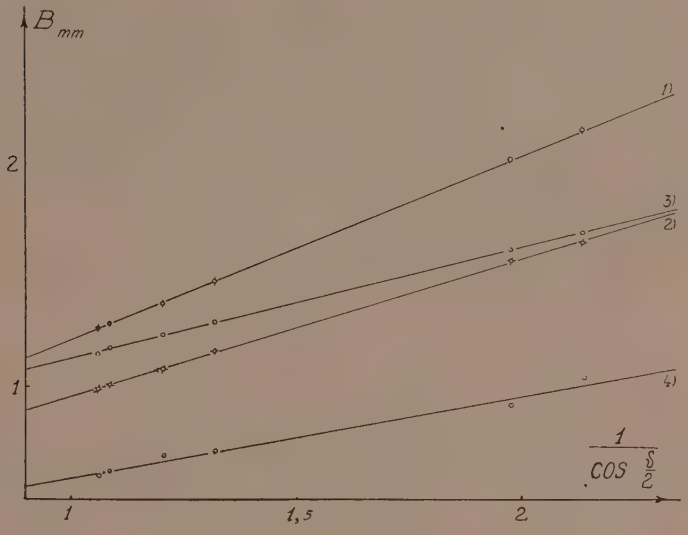


Fig. 1.

3. *Nero di palladio da* $PdCl_2$ *e formiato sodico a freddo.* – La reazione fu condotta con soluzione 1 % di $PdCl_2$ e soluzione 5 % di formiato sodico a freddo. Il fotogramma relativo a questo preparato è rappresentato nella fig. 3 (tav. I) e la registrazione al microfotometro nella fig. 13 (tav. II); i valori osservati sono:

$h_1\ h_2\ h_3$	θ/2	1/cos θ/2	B in mm.
111	20,05	1,064	0,993
200	23,05	1,087	1,011
220	33,95	1,205	1,085
311	40,90	1,322	1,158
331	59,75	1,983	1,562
420	62,25	2,144	1,655

da cui si ottiene:

$$(1) \quad 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{\Lambda} = \frac{2}{57} \cdot 0{,}6185 \quad ; \quad (2) \quad b = \frac{2}{57} \cdot 0{,}3360 .$$

La rappresentazione grafica della retta si trova sotto 3) nella fig. 1 del testo. Dalla (1) si ricava: $\Lambda = 66{,}6$ Å $= 6{,}66$ μμ: il lato della particella corrisponde a circa 17 volte il valore del lato della cella elementare; questo prodotto ha perciò dei granuli assai più grossi del preparato Poulenc.

4. *Spugna di palladio.* - Fu ottenuta da $(NH_4)_2PdCl_6$ scaldandolo a 250° in corrente di idrogeno: dopo lavaggio con acqua a 60-70° il prodotto fu asciugato nel vuoto a 100°. Il fotogramma relativo a questo preparato è rappresentato nella fig. 4 della tav. I, e la relativa registrazione al microfotometro nella fig. 14 (tav. II). I valori osservati sono:

$h_1\ h_2\ h_3$	$\theta/2$	$1/\cos\ \theta/2$	B in mm.
111	20,05	1,064	0,607
200	23,05	1,087	0,625
220	33,95	1,205	0,699
311	40,90	1,322	0,717
331	59,75	1,983	0,920
420	62,25	2,144	1,047

Da questi si ottiene:

$$(1) \quad 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{\Lambda} = \frac{2}{57} \cdot 0{,}3704 \quad ; \quad (2) \quad b = \frac{2}{57} \cdot 0{,}2122 .$$

La rappresentazione grafica della retta si trova indicata con 4) nella fig. 1 del testo. Dalla (1) si ricava $\Lambda = 111$ Å $= 11{,}1$ μμ. Il lato della particella corrisponde quindi a circa 29 volte il valore del lato della cella elementare.

Dal confronto di questi diversi preparati fra loro e con quelli di platino del precedente lavoro, appare che i granuli di palladio hanno una maggiore tendenza all'ingrossamento di quelli di platino. Così per la spugna di platino ottenuta a 250° si è trovato un valore 23 volte quello della cella elementare, mentre pel palladio nelle identiche condizioni si è avuto un valore di 29 volte. Questa differenza si rileva del resto anche negli altri preparati esaminati.

5. *Nero di rodio.* – Si ottiene facilmente scaldando una soluzione di tricloruro a 50-60° con formaldeide e alcali caustici. Il fotogramma corrispondente è riprodotto nella fig. 5 (tav. I) e la registrazione al microfotometro nella fig. 15 (tav. II).

I valori osservati sono:

$h_1\ h_2\ h_3$	$\theta/2$	$1/\cos\theta/2$	B in mm.
111	20,54	1,067	2,297
200	23,88	1,094	2,350
220	34,89	1,219	2,572
311	42,15	1,347	2,792
331	61,98	2,130	4,260

da cui si ottiene:

$$(1)\qquad 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\frac{\lambda}{\Lambda} = \frac{2}{57}\cdot 1{,}8530 \quad ; \quad (2)\quad b = \frac{2}{57}\cdot 0{,}3138\,.$$

La rappresentazione grafica della retta si trova indicata con 5) nella fig. 2 del testo. Dalla (1) si ottiene $\Lambda = 22{,}2\ \mathring{A} = 2{,}22\ \mu\mu$; il lato della

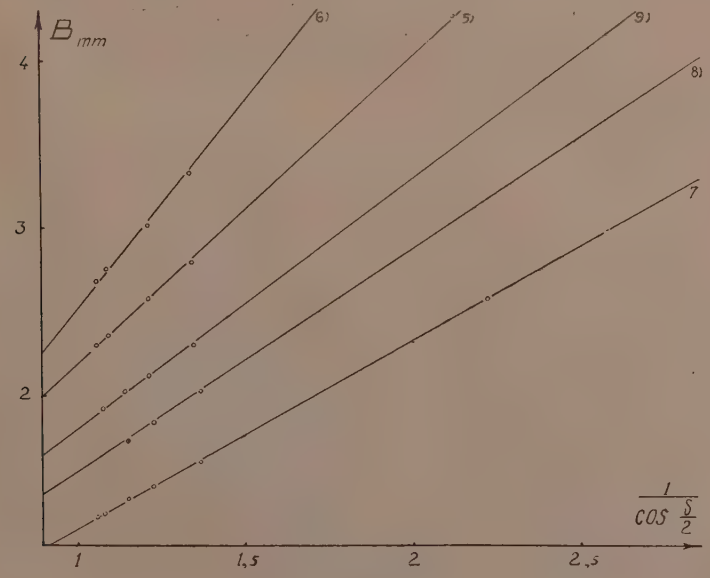


Fig. 2.

particella corrisponde quindi ad una lunghezza di circa 6 volte quella della cella elementare, ed è perciò enormemente inferiore a quello dei preparati di platino e palladio precedentemente esaminati. La grande azione catalitica del rodio può essere perciò messa in relazione al suo forte grado di suddivisione. Allo stato attuale di questi studi non si può affermare fino a qual punto ed in quale grado tale fatto influenzi il processo di catalisi: per risolvere questo problema abbiamo in corso delle esperienze su granuli di uno stesso metallo ma di diverse dimensioni, impiegati in una stessa azione catalitica, e precisamente nella reazione di decomposizione dell'acqua ossigenata.

6. *Nero di iridio.* – Fu ottenuto da $IrCl_4$ per riduzione con H_2S e poi trattamento con NaOH e alcool etilico. Il fotogramma relativo a questo preparato è rappresentato nella fig. 6 (tav. I), e la relativa registrazione al microfotometro nella fig. 16 (tav. II).

I valori osservati con sufficiente sicurezza sono:

$h_1\ h_2\ h_3$	$\theta/2$	$1/\cos\theta/2$	B in mm.
111	20,44	1,066	2,682
200	23,76	1,092	2,757
220	34,74	1,216	3,015
311	41,97	1,344	3,325

Da questi dati si calcola:

$$(1)\qquad 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\cdot\frac{\lambda}{\Lambda}=\frac{2}{57}\cdot 2{,}500\qquad;\qquad (2)\quad b=\frac{2}{57}\cdot 0{,}1105\,.$$

La rappresentazione grafica della retta si trova indicata con 6) nella fig. 2 del testo. Dalla (1) si ottiene: $\Lambda = 16{,}5$ Å $= 1{,}65$ μμ. Il lato della particella corrisponde quindi a circa 4 volte il valore del lato della cella elementare ed è perciò ancor più piccolo di quello del preparato di rodio. In relazione con questa estrema suddivisione facciamo osservare che impiegando tubi ad elettroni anche con anticatodo di rame o di ferro, questo preparato si è dimostrato apparentemente amorfo; solo col tubo di Hadding con forti esposizioni si sono raggiunti i risultati interessanti di cui sopra.

7. *Nero di rutenio ottenuto con* N_2H_4. – Questo precipitato fu ottenuto trattando una soluzione di $RuCl_3$ a caldo con idrato di idrazina in eccesso. Il fotogramma relativo è rappresentato nella fig. 7 (tav. I) e la registrazione al microfotometro nella fig. 17 (tav. II).

I valori registrati sono:

$h_1\ h_2\ h_4$	$\theta/2$	$1/\cos\theta/2$	B in mm.
002	21,80	1,062	1,267
101	22,90	1,084	1,287
102	30,15	1,156	1,378
110	35,60	1,228	1,452
112	43,20	1,371	1,600
121	63,40	2,230	2,575
114	67,25	2,583	2,978

Col solito calcolo si ottiene:

$$(1)\qquad 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\frac{\lambda}{\Lambda} = \frac{2}{57}\cdot 1{,}129 \quad ; \quad (2)\quad b = \frac{2}{57}\cdot 0{,}0618\,.$$

La rappresentazione grafica della retta si trova nella fig. 2 del testo sotto 7). Dalla (1) si ricava: $\Lambda = 36{,}5$ Å $= 3{,}65$ μμ. Conseguentemente il volume della particella è $\Lambda^3 = 0{,}486.10^{-19}$ cc. Assumendo per la cella elementare i valori dati e supponendo un regolare accrescimento nelle diverse direzioni secondo un abito esagonale, si ricava approssimativamente il valore $\Lambda_a = 22{,}71$ Å; $\Lambda_c = 36{,}12$ Å.

Il lato del granello supposto esagonale risulta perciò circa 8 volte il lato della cella elementare.

8. *Nero di rutenio da* $RuCl_3$ *e* Al *a freddo.* – Precipitando a freddo con alluminio in granelli una soluzione di $RuCl_3$ all' 1 % e lavando il precipitato con acido cloridrico diluito, ottenemmo il prodotto il cui fotogramma è rappresentato nella fig. 8 (tav. I) e la registrazione al microfotometro nella fig. 18 (tav. II).

La tabella dei valori osservati è:

$h_1\ h_2\ h_4$	$\theta/2$	$1/\cos\theta/2$	B in mm.
101	22,90	1,084	1,690
102	30,15	1,156	1,727
110	35,60	1,228	1,838
112	43,20	1,371	2,022

Da questi valori si ha:

$$(1) \qquad 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\frac{\lambda}{\Lambda} = \frac{2}{57}\cdot 1{,}333 \qquad ; \qquad (2) \quad b = \frac{2}{57}\cdot 0{,}2076\,.$$

La rappresentazione grafica della retta si trova nella fig. 2 del testo contrassegnata con 8). Dalla (1) si ottiene $\Lambda = 30{,}90$ Å $= 3{,}09$ μμ; conseguentemente il volume della particella è $\Lambda^3 = 0{,}295.10^{-19}$ cc. Con l'ipotesi sopra fatta si ha: $\Lambda_a = 19{,}2$ Å; $\Lambda_c = 30{,}6$ Å con un lato circa 7 volte quello della cella elementare e perciò un po' più piccolo di quello del preparato ottenuto con idrazina.

9. *Nero di osmio da osmiati alcalini e* N_2H_4. – La riduzione fu fatta in soluzione all' 1 % di osmiato a 60-70°. Il fotogramma ottenuto è riprodotto nella fig. 9 (tav. I) e la relativa registrazione al microfotometro nella fig. 19 (tav. II). I valori riportati si debbono considerare molto approssimati data la struttura più complessa di questo reticolo unita a delle dimensioni assai piccole dei granuli.

$h_1\ h_2\ h_4$	θ/2	1/cos θ/2	B in mm.
101	22,30	1,080	1,913
102	29,30	1,147	2,020
110	34,85	1,218	2,115
112	42,35	1,352	2,298

Da questi si ricava:

$$(1) \qquad 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\frac{\lambda}{\Lambda} = \frac{2}{57}\cdot 1{,}508 \qquad ; \qquad (2) \quad b = \frac{2}{57}\cdot 0{,}279\,.$$

La retta è rappresentata graficamente nella fig. 2 del testo e contrassegnata con 9). Dalla (1) si ricava $\Lambda = 27{,}3$ Å $= 2{,}73$ μμ; da questo si ha $\Lambda^3 = 0{,}2034.10^{-19}$ cc. ed assumendo la stessa ipotesi fatta pel rutenio si può approssimativamente calcolare: $\Lambda_a = 17{,}0$ Å e $\Lambda_c = 27{,}0$ Å. Il lato del granello risulta circa 6 volte quello della cella elementare ed è quindi inferiore a quello dei preparati di rutenio sopra esaminati.

10. *Osmio ottenuto per riduzione di* OsO_4 *con sostanze organiche.* – È noto come la precipitazione di questo metallo trovi impiego in microscopia; esso fu da noi ottenuto trattando una soluzione eterea del cosidetto acido osmico

OsO_4 con una soluzione eterea di burro di cacao adoperando un peso di questo pari a $^1/_3$ dell'acido osmico. Dopo evaporazione spontanea dell'etere, il prodotto venne tenuto 24 ore a 40° e poi esaminato ai raggi X. La fig. 10 della tavola I allegata e ancor meglio la registrazione al microfotometro della fig. 20 (tav. II) dimostrano che questo prodotto è completamente amorfo.

Riassumiamo i dati di questo lavoro e del precedente:

1. Viene dimostrato che i metalli del gruppo del platino ottenuti sotto forma di « neri » hanno una così grande suddivisione dei granuli da potersi paragonare a quella dei metalli colloidali e in certi casi a quella dei metalli colloidali a forte grado di dispersione.

2. Da misure eseguite fotometrando i roentgenogrammi di 15 differenti preparati si sono avuti i seguenti risultati per i metalli cubici:

	Lato della cella di base a	Lato del granulo Λ in $\mu\mu$	Λ/a
Platino	3,903 Å	da 4,80 a 11,27	da 12 a 29
Palladio	3,873 »	» 4,98 » 11,10	» 13 » 29
Rodio	3,795 »	2,20	6
Iridio	3,823 »	1,60	4

e pei metalli esagonali:

	Lato a di base della cella elementare	Lati del granulo in $\mu\mu$ Λ_a	Λ_c	Λ_a/a
Rutenio	2,680 Å	1,92 a 2,27	3,06 a 3,61	7 a 8
Osmio	2,714 »	1,70	2,70	6

Come si è già fatto rilevare nel testo si vede che, entro limiti abbastanza larghi, le dimensioni dei granuli non dipendono solo dalla natura del metallo ma anche dal suo modo di preparazione.

3. La maggiore dimensione dei granuli delle « spugne » in confronto ai neri spiega l'utilità, già affermata dalla pratica, di suddividere il catalizzatore su di una materia diluente (amianto, porcellana, ecc.).

4. Almeno per uno stesso metallo è lecito affermare l'influenza del grado di suddivisione sul fenomeno di catalisi e l'esame roentgenografico appare la guida più sicura in questo studio.

5. Sui metalli compatti, per i quali è stata dimostrata l'identità dei prodotti temprati con quelli ricotti, verrà riferito in un altro lavoro.

Chimica-fisica. — *L'esame röngtenografico dei reticoli cristallini del fluoruro manganoso e del biossido di manganese.* Nota [1] di A. Ferrari, presentata [2] dal Socio G. Bruni.

Il fluoruro manganoso ed il biossido, pur differendo profondamente dal punto di vista chimico, si avvicinano per la loro struttura cristallina. Come vedremo in seguito essi sono infatti ambedue tetragonali con rapporti assiali vicini, ed inoltre la disposizione degli atomi nelle loro celle elementari è la stessa.

Questa rassomiglianza permette un interessante confronto dei due reticoli, dal quale si possono dedurre i diametri degli ioni manganese bivalente e tetravalente.

L'esame sperimentale incontra qualche difficoltà pratica. Una caratteristica che sembra generale dei composti di manganese, è infatti la difficoltà, che si incontra ad ottenere da essi dei fotogrammi col metodo delle polveri di Debye-Scherrer e Hull. Infatti ho trovato che con anticatodi di ferro e nichel, non si ottengono fotogrammi sufficientemente nitidi. Con anticatodo di rame si hanno fotogrammi nei quali si possono individuare linee solo nella parte centrale in corrispondenza ad angoli piccoli, mentre ai lati si presenta un annerimento diffuso, come aveva osservato anche G. R. Levi [3] per l'ossido manganoso. Risultati di gran lunga migliori si possono avere impiegando un anticatodo di cromo; questo concorda con quanto trovarono Olshausen [4], Westgren e Phragmen [5] che impiegarono questo metallo come anticatodo per eseguire i fotogrammi, dai quali dedussero la struttura delle diverse forme di manganese metallico.

Fluoruro manganoso. — Questo composto non è noto in natura. Per il presente lavoro mi sono servito del prodotto puro artificiale preparato da Kahlbaum; esso si presenta sotto forma di una polvere leggermente rosea. Sulla sua struttura abito cristallina non si avevano cognizioni precise; solo l'analogia fra i composti di magnesio e quelli di manganese bivalente rendeva probabile per MnF_2 una struttura simile a quella della *sellaite*, fluoruro di magnesio, che si presenta in cristalli abbastanza belli suscettibili di misure assai esatte. Questo composto cristallizza tetragonale, la stessa forma

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale del Politecnico di Milano.
(2) Presentata nella seduta del 20 dicembre 1925.
(3) « Gazz. Chim. », *54* (1924) 704.
(4) « Zeit. f. Kristall. », *61* (1925) 463.
(5) « Zeit. f. Physik. », *33* (1925) 777.

riscontrai nel fluoruro di magnesio artificiale fuso e dimostrai per esso una struttura tipo « rutilo » [1].

Per determinare la struttura del fluoruro manganoso mi sono servito di due fotogrammi eseguiti con tubi Coolidge ad elettroni di cui uno con anticatodo di rame, l'altro di cromo. In entrambi il numero delle linee osservate è piccolo. Infatti in quello ottenuto col rame per la già accennata poca attitudine di tale radiazione a fotografare composti di manganese, l'annerimento della pellicola ai lati impedisce di individuare delle linee in detta parte.

Nel fotogramma dovuto alla radiazione del cromo, per la grande lunghezza d'onda di questa, le linee vengono così distanziate che solo un piccolo numero di esse si ritrova nel campo della pellicola. Di conseguenza, da entrambi non è possibile avere le linee corrispondenti a faccie di ordine elevato.

Nelle tabelle I e II sono riportati i dati ricavati dai due fotogrammi del fluoruro manganoso eseguito con anticatodo di rame e di cromo. Il rapporto assiale secondo il quale, impiegando il diagramma di Hull, si possono ordinare le linee del fotogramma, è risultato: $\frac{c}{a} = 0.675$ [2].

Tabella I.

MnF_2 – diam. prep. 1 mm. - ant. di Cu ($K_\alpha = 1.540$ Å ; $K_\beta = 1.389$ Å)

N. d'ordine	δ	$\text{sen}\frac{\delta}{2}$ corr.	K	d	$h_1 h_2 h_3$	a	Intensità calcolate colla formola (1) x = 0.31	Intensità calcolate colla formola (1) x = 0.32	Intensità calcolate colla formola (2) x = 0.31	Intensità calcolate colla formola (2) x = 0.32	Intensità osservate
1	27.30	0.227	α	3.385	110	4.790	24.5	26.3	25.0	26.0	mf
2	34.20	0.287	α	2.685	101	4.805	10.9	9.3	18.8	17.4	md
—	—	—	—	—	200	—	1.2	1.8	3.8	4.8	—
3	39.00	0.327	α	2.354	111	4.831	9.7	8.7	15.6	14.7	d
—	—	—	—	—	120	—	4.1	4.9	9.4	10.3	—
4	46.20	0.385	β	1.802	121	4.840	—	—	—	—	d
—	—	—	—	—	201	—	0	0	0	0	—
5	51.20	0.426	α	1.808	121	4.855	27.5	27.7	28.5	28.5	ff
6	54.00	0.448	α	1.719	220	4.860	8.6	9.1	7.5	8.2	md
7	56.60	0.470	α	1.636	002	4.860	5.9	5.9	4.3	4.3	d
—	—	—	—	—	102	—	0	0	0	0	—
—	—	—	—	—	310	—	3.0	2.7	5.7	5.2	—
—	—	—	—	—	221	—	0.9	0.8	3.2	3.0	—
—	—	—	—	—	112	—	6.8	7.3	8.1	8.4	—
8	65.00	0.532	α	1.447	301	4.85	16.8	18.1	12.4	13.0	md

(1) « Rend. Lincei », 1 (6ª) 1° sem. (1925) 664.

(2) Il calcolo è condotto tanto per MnF_2 come per MnO_2 in modo analogo a quanto fu fatto in miei precedenti lavori; così pure i simboli sono gli stessi. La corre-

Tabella II.

MnF_2 – diam. prep. 1 mm. - ant. di Cr ($K_\alpha = 2.287$ Å ; K_β 2.080 Å)

N. d'ordine	ϑ	sen $\frac{\vartheta}{2}$ corr.	K	d	$h_1 h_2 h_3$	a	Intensità calcolate colla formola (1) x = 0.31	Intensità calcolate colla formola (1) x = 0.32	Intensità calcolate colla formola (2) x = 0.31	Intensità calcolate colla formola (2) x = 0.32	Intensità osservate
1	39.70	0.333	α	3.440	110	4.870	22.3	24.0	24.2	25.0	m
2	50.25	0.419	α	2.729	101	4.885	9.6	8.2	17.7	16.4	d
—	—	—	—	—	200	—	1.1	1.6	3.7	4.5	—
3	58.00	0.478	α	2.390	111	4.898	8.3	7.5	14.4	13.6	d
—	—	—	—	—	120	—	3.6	4.3	8.7	9.5	—
4	70.60	0.573	β	1.815	121	4.875	—	—	—	—	md
—	—	—	—	—	201	—	0	0	0	0	—
5	78.50	0.628	α	1.818	121	4.882	24.3	24.5	24.5	24.5	ff
6	83.50	0.663	α	1.725	220	4.880	7.6	8.1	6.3	6.5	m
7	88.20	0.694	α	1.649	002	4.890	5.9	5.9	4.4	4.4	d
8	91.60	0.714	β	1.457	301	4.880	—	—	—	—	dd
—	—	—	—	—	102	—	0	0	0	0	—
9	96.10	0.741	α	1.543	310	4.880	3.2	2.8	5.3	4.9	d
—	—	—	—	—	221	—	1.0	0.9	3.1	3.0	—
10	101.00	0.769	α	1.487	112	4.885	7.9	8.5	8.6	8.9	md
11	104.00	0.785	α	1.457	301	4.880	20.6	22.3	15.0	15.6	f

Il lato di base della cella elementare che si ricava della tabella I è $a = 4.855$ Å mentre quello dedotto dalla tabella II è $a = 4.880$ Å. Assumo come valore più probabile $a = 4.865$ Å ; da esso si ricava $c = 3.284$ Å. Il

zione introdotta per gli angoli ϑ allo scopo di tener conto dello spostamento delle linee dovuto al diametro del preparato, è quella data da Pauli (« Zeit. f. Kristall. », *56* (1921) 604). Le intensità sono calcolate di confronto con le due formole (1) e (2) riportate nel mio citato lavoro sui fluoruri di litio e di magnesio. Ricordo che è in questo caso $Q = h_1^2 + h_2^2 + \frac{a^2}{c^2} h_3^2$, valendo la $Q = h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$ colà riportata solo nel caso particolare del sistema monometrico.

volume della cella elementare contenente due molecole è $V = 77.72$ Å^3. Conseguentemente si ottiene il valore della densità:

$$d = \frac{2 \times 92.93 \times 1.66 \times 10^{-24} \text{ gr.}}{77.72 \times 10^{-24} \text{ cm.}} = 3.97.$$

Questo valore concorda assai bene con quello sperimentale che è 3.98 (1).

Le intensità sono calcolate attribuendo al fluoruro manganoso la cella del rutilo rappresentata nella fig. 1 a p. 185 di questo volume. In essa i cerchi neri stanno a rappresentare gli ioni positivi di coordinate

$$\left(000; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

i bianchi quelli negativi di coordinate

$$\left(x, -x, 0; \quad -x, x, 0; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}\right).$$

Il confronto fra i valori osservati e quelli calcolati conferma la struttura tipo "rutilo" attribuita al fluoruro di manganese. Ho calcolato tanto per MnF_2 come anche per MnO_2 le intensità delle linee che non si presentano nel fotogramma; esse sono tutte inferiori ai valori calcolati per le più deboli trovate. La formola (1) dà un miglior accordo fra calcolato e osservato, così pure il valore del parametro $x = 0.32$, sembra essere migliore di quello 0.31.

Biossido di manganese. — È sotto questa forma che si presenta più spesso il manganese in natura. Sono descritti due minerali corrispondenti a questa composizione: la *polianite* e la *pirolusite*. Di essi troviamo quanto segue nel Dana (2). La polianite è tetragonale col rapporto assiale $\frac{c}{a} = 0.6647$, peso specifico da 4.838 a 5.026 secondo i diversi autori.

La pirolusite ortorombica; essa si presenta in masse informi, spesso reniformi, frequentemente pseudomorfa della manganite rombica. ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$). Sono comuni cristalli aventi la forma esterna di quest'ultima. È incerto se la pirolusite si debba considerare come una specie mineralogica ben definita, oppure come un minerale secondario derivante dalla disidratazione e ossidazione della manganite, oppure dalla polianite. Groth (3) non dà per il biossido di manganese altro abito cristallino all'infuori della polianite.

Ho quindi applicato il metodo röngtenografico per definire l'identità o meno delle due pretese forme di MnO_2. Essendo la polianite la forma me-

(1) Landolt, *Tabellen* (1923) I, 302.
(2) «Sist. of mineral» (1914) 236 e 243.
(3) «Chem. Kristall.» (1906) I, 81.

glio definita cristallograficamente, iniziai lo studio da questa. Questo minerale è raro. Per avere un minerale che fosse nel modo più sicuro della polianite, mi rivolsi alla indiscussa competenza del prot. E. Artini. Egli ebbe la gentilezza di staccarmi alcuni frammenti di una crosta cristallina costituita di minuti prismetti di polianite che si trovavano su della pirolusite. Questo minerale proveniva da Platten in Boemia.

Con questo prodotto finemente macinato ho ottenuto un fotogramma col metodo delle polveri impiegando un tubo ad anticatodo di cromo. Anche qui, per la grande lunghezza d'onda del cromo, il numero delle linee osservate è piccolo. Nella tabella III sono riportati i dati che da questo fotogramma si deducono.

Il rapporto $\frac{c}{a}$, che nel diagramma di Hull meglio si presta per ordinare le linee è 0.652, alquanto minore di quello che trovarono i cristallografi.

TABELLA III.

MnO_2 - diam. prep. 1.25 mm. - ant. di Cr ($K_\alpha = 2.287$ Å ; $K_\beta = 2.080$ Å)

N. d'ordine	ϑ	$\text{sen}\frac{\delta}{2}$ corr.	K	d	$h_1\ h_2\ h_3$	a	Intensità calcolate colla formola (1) x = 0.31	Intensità calcolate colla formola (1) x = 0.32	Intensità calcolate colla formola (2) x = 0.31	Intensità calcolate colla formola (2) x = 0.32	Intensità osservate
1	44.60	0.372	α	3.076	110	4.352	18.3	19.7	21.9	22.7	m
2	58.10	0.480	α	2.384	101	4.370	6.7	5.6	14.5	13.3	md
—	—	—	—	—	200	—	0.6	0.9	2.7	3.5	—
—	—	—	—	—	111	—	7.6	7.0	13.5	12.8	—
—	—	—	—	—	210	—	3.5	4.2	8.3	9.0	—
3	81.10	0.646	β	1.612	211	4.372	—	—	—	—	d
—	—	—	—	—	201	—	0	0	0	0	—
4	90.60	0.707	α	1.618	211	4.385	23.4	23.6	22.1	22.2	ff
5	96.00	0.740	α	1.547	220	4.380	7.7	8.4	6.5	6.7	m
6	107.00	0.802	α	1.427	002	4.380	6.9	6.9	5.1	5.1	m
—	—	—	—	—	310	—	3.3	2.7	6.9	6.2	—
—	—	—	—	—	221	—	1.5	1.3	4.7	4.4	—
—	—	—	—	—	102	—	0	0	0	0	—
7	124.00	0.882	α	1.298	301 112	4.380 4.385	41.5	46.1	37.4	40.8	ff

Da questa tabella il lato del quadrato di base della cella elementare risulta $a = 4.380$ Å e quindi $c = 2.856$ Å. Il volume della cella contenente 2 molecole di MnO_2 è 54.70 e il peso specifico calcolato:

$$d = \frac{2 \times 86.92 \times 1.66 \times 10^{-24} \text{ gr.}}{54.70 \times 10^{-24} \text{ cm.}} = 5.27$$

che confrontato colle determinazioni sperimentali varianti da 4.96 a 5.08 mostra di essere alquanto più alto anche del valore massimo 5.08 trovato da Georgeu [1]. L'accordo fra le intensità osservate e calcolate è migliore per la formola (1). Se teniamo conto che anche in questo caso dell'assorbimento dei raggi riflessi per causa del preparato, che è assai grande per le prime linee, non è tenuto conto nel valore calcolato; si può ritenere che detto accordo sia tale da mostrare in modo indubbio che anche il biossido di manganese possiede il medesimo reticolo tipo "rutilo" presentato dal fluoruro manganoso.

Ho poi esaminate altre varietà di biossido di manganese e precisamente:

a) una pirolusite tipica di Elgersburg (Turingia) fornitami dal professore Artini.

b) due pirolusiti, una di Rossbach v. d. Höhe (Taumis) e una di Lüttich (Belgio) provenienti da F. Krantz di Bonn.

c) un biossido minerale al 98 % fornito da Kahlbaum per la preparazione del cloro.

d) un campione di biossido da me preparato in laboratorio, calcinando il nitrato manganoso, lavando il prodotto della calcinazione prima con acido nitrico diluito poi con acqua e infine scaldandolo a 120°.

Questo prodotto era insolubile in acido solforico concentrato all'ebollizione. Per eseguirne l'analisi lo trasformai prima in cloruro e poi in solfato. I risultati dell'analisi sono i seguenti:

in 100 parti: Mn calcolato 63.19; trovato 63.13.

e) un campione di *psilomelano* minerale a composizione assai variabile contenente oltre MnO_2 e MnO, acqua e ossidi metallici in proporzioni variabili.

f) un campione di biossido di manganese precipitato esente da alcali di Kahlbaum.

I composti *a*, *b*, *c* e *d* mostrano nel modo più sicuro il reticolo della polianite precedentemente studiato. Essi presentano però delle linee assai più deboli e più larghe che non in quello della polianite tipica; ciò ci indica che le particelle sono più minute. Gli ultimi due prodotti *e* ed *f* non danno affatto linee, il che sta a significare che si tratta di materiali amorfi o quanto meno a granuli assai piccoli.

(1) Groth, «Chem. Kristall.» (1906) I, 92.

Dobbiamo quindi ritenere che il biossido di manganese esiste in una *unica* forma cristallina a struttura tetragonale appartenente al tipo di altri biossidi (TiO_2, SnO_2, PbO_2) e coincidente con quella che era stata definita propria della polianite. La pirolusite è quindi una pseudomorfosi.

Riassumendo:

a) il fluoruro manganoso cristallizza nel sistema tetragonale con rapporto assiale $\frac{c}{a} = 0.675$; la sua struttura corrisponde a quella tipo "rutilo", la cella elementare contenente due molecole ha le dimensioni $a = 4.865$ Å e $c = 3.284$ Å. La densità calcolata 3.97 si accorda esattamente con quella sperimentale 3.98.

b) il biossido di manganese presenta lo stesso reticolo del fluoruro manganoso. Solo le dimensioni variano, esse sono $a = 4.380$ Å e $c = 2.856$ Å Il peso specifico che si calcola 5.27 è alquanto superiore al più alto valore sperimentale 5.08. Il rapporto assiale $\frac{c}{a} = 0.625$ è notevolmente più basso di quello trovato dai cristallografi 0.664.

c) L'esame röngtenografico dimostra che MnO_2 non esiste che in un unica forma cristallina: quella tetragonale propria della polianite. Polianite, pirolusite, e biossido artificiale mostrano nel modo più indubbio di possedere il medesimo reticolo. La supposta forma rombica di MnO_2 è certamente una pseudomorfosi.

Mineralogia. — *Sopra una spessartina cromifera di St.-Barthélemy (Valle d'Aosta).* Nota del dott. Enrico Carozzi, presentata dal Socio C. F. Parona.

L'estate scorsa durante alcune escursioni fatte nel vallone di St.-Barthélemy ebbi occasione di visitare il giacimento di manganese esistente in detto vallone, sotto il paese di Lignana, e di raccogliere alcuni campioni di minerali da sottoporre allo studio.

Do comunicazione ora di un primo risultato ottenuto e consistente nella breve descrizione di un minerale che, per quanto mi consta, è nuovo per il giacimento di St.-Barthélemy, e che per i suoi caratteri è da ritenersi un granato manganesifero - varietà Spessartina - contenente cromo.

Il campione studiato fu da me rinvenuto fra le discariche esistenti nella miniera stessa e non già fra quelle esistenti in grande quantità sotto il giacimento un po' più in basso nella valle.

Nessun dubbio quindi sulla sua origine.

Il minerale in questione, assai raro nel giacimento, si trova in piccoli accentramenti associato alla rodocrosite ed alla braunite. Ma mentre con la prima trovasi in contatto solo in alcuni punti, è invece molto più intimamente commisto con la braunite, nella cui massa trovasi variamente disseminato, formando masserelle ed accentramenti di differente entità. Spezzando il campione in alcuni punti potei osservare dei noduli di granato totalmente circondati dalla braunite.

Esso si presenta in aggregati di minutissimi cristalli giallo-miele che conferiscono alla massa, invero poco compatta, un colore giallo-bruno. Nei singoli individui, osservati al microscopio, ho riscontrato l'*habitus* caratteristico della maggioranza dei granati, con predominio della combinazione $\{211\} \cdot \{110\}$, e non ho osservato traccia di anomalie ottiche.

Il peso specifico, determinato col picnometro su un campione di sostanza raccolta con la massima cura e per quanto mi fu possibile scevra di impurità, diede il valore seguente:

$$\text{Peso specifico a } 14^\circ = 4{,}35 \,.$$

Passando a saggi chimici riscontrai alla analisi qualitativa la presenza del cromo e del manganese. Raccolsi allora con tutta la cura che mi fu possibile per garantirne l'omogeneità gr. 0,1196 di sostanza che sottoposi alla analisi quantitativa. Usai naturalmente i soliti metodi analitici, ed aggiungerò solo che dosai il ferro ferroso su campione a parte di gr. 0,5260 e che cromo e manganese furono determinati volumetricamente su di un altro campione di gr. 0,05.

L'analisi diede i seguenti risultati:

	Comp. centesimale	Rapp. molec.		
SiO_2	34,86	0,581		2,94
Al_2O_3	16,31	0,160		
Fe_2O_3	4,88	0,030	0,197	1
Cr_2O_3	1,08	0,007		
MnO	35,05	0,493		
CaO	5,52	0,098	0,620	3,14
FeO	2,12	0,029		
	99,82			

che corrispondono con buona approssimazione a quelli richiesti per la formula tipica dei granati:

$$R_3^{II}\ R_2^{III}\ (SiO_4)_3 \,.$$

Dai dati della analisi risulta che il granato di St.-Barthélemy sia riferibile alla spessartina nella quale, come è noto, il tenore in MnO oscilla

fra il 28 ed il 35 %. Nè deve stupire la discreta percentuale di CaO ove si pensi che la rodocrosite cui trovasi associata ne contiene in buona quantità come dimostrò il Millosevich [1] in un suo lavoro su detto minerale di St.-Barthélemy.

Si può infine ritenere la spessartina di detto giacimento risultante da miscela isomorfa in diversa proporzione dei tre silicati:

$$R^{II}_3 Al_2 (SiO_4)_3 \quad , \quad R^{II}_3 Cr_2 (SiO_4)_3 \quad , \quad R^{II}_3 Fe_2 (SiO_4)_3 .$$

In cui R^{II} è sempre prevalentemente rappresentato dal manganese.

La presenza di un granato manganesifero, e più precisamente di una varietà di spessartina, in un giacimento di Mn non stupisce affatto, ove si pensi per es. che nella vicina località di Praborna (St.-Marcel) fu rinvenuta abbondantemente. Nè può parere strano l'averla rinvenuta solo oggi per la prima volta in quanto che il trovare un minerale che si presenta in un giacimento in quantità minime dipende più da caso fortuito che da accurata indagine.

Ma certo più interessante parmi la presenza del cromo in quanto che, se non erro, questo elemento non fu mai trovato finora in nessuna specie minerale del giacimento di St.-Barthélemy. Fu trovato invece da Colomba [2] in un granato riferibile alla uvarowite sempre nelle vicine miniere di Praborna (St.-Marcel).

Non ho certo ricordato per due volte il giacimento del vallone di St.-Marcel per dare al raffronto maggior valore di quanto non gliene conferisca la vicinanza topografica; poichè nelle due località i giacimenti di manganese hanno origine diversa come risulta dalla ipotesi di Boussingault confermata da Millosevich [3]. Ipotesi che, mentre spiega l'origine del giacimento di St.-Barthélemy non è applicabile per quello di St.-Marcel.

Voglio infine ringraziare il prof. Repossi che ha voluto gentilmente aiutarmi con preziosi consigli.

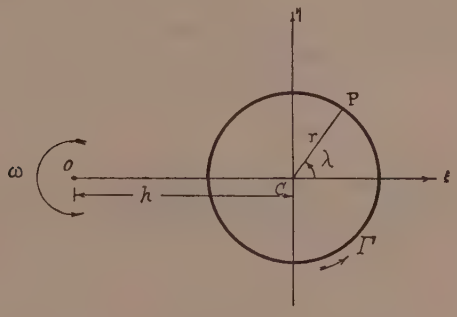
(1) Millosevich, *Sopra alcuni minerali di Val d'Aosta*, « Rend. Acc. Lincei », [5], *XV*, 1° sem., 317 (1906).

(2) Colomba, *Sopra un granato ferri-cromifero di Praborna (St.-Marcel)*, « Rend. Acc. Lincei », [5], *XIX*, 2° sem., 146 (1910).

(3) Millosevich, loc. cit.

Idromeccanica. — *Rotazione uniforme di un solido cilindrico in un liquido perfetto indefinito. Estensione del teorema di Kutta e Joukowski.* Nota di ARNALDO MASOTTI, presentata dal Corrispondente U. CISOTTI.

1. Un cilindro rotondo di raggio r è immerso in un liquido perfetto indefinito, di densità μ, libero da forze di massa, e ruota con velocità angolare costante ω intorno ad un asse parallelo al proprio e alla distanza h da questo. Il moto indotto nel liquido, a regime, è irrotazionale e, rispetto ad un osservatore solidale col cilindro, stazionario. Su un piano qualsiasi normale all'asse di rotazione, il moto assoluto delle particelle liquide, con referenza ad un sistema d'assi cartesiani solidale con la sezione del cilindro, si può studiare con l'uso delle funzioni di variabile complessa (1).



La condizione di continuità sul contorno del cilindro, quella di regolarità del moto al finito e di quiete all'infinito (ove il liquido non avverte la presenza e il moto del solido), permettono di definire il moto del liquido a meno di una corrente circolatoria di arbitraria circolazione C (n. 2 e 3). Risolto il problema cinetico, il teorema di Bernoulli, generalizzato da Cisotti per questi moti, fornisce la pressione e quindi l'azione dinamica del liquido sul solido (n. 4). Questa si compone di due termini ambedue radiali: la *forza di risucchio*, di intensità $\pi\mu\omega^2 hr^2$, che tende ad allontanare il cilindro dall'asse di rotazione, e la *forza sostentatrice*, di intensità $\mu\omega h C$, il

(1) Lo stesso non si può dire del moto relativo, che è ancora piano ma rotazionale; esso infatti si ottiene sovrapponendo al moto assoluto, che è irrotazionale, una rotazione d'insieme della massa liquida intorno all'asse di ω e con velocità angolare $-\omega$: quest'ultimo è moto essenzialmente rotazionale.

cui verso è quello che assume la velocità dell'asse del cilindro quando la si faccia ruotare di un angolo retto nel senso della circolazione (teorema di Joukowski generalizzato).

Se si fa allontanare indefinitamente l'asse di rotazione in modo che resti finito il prodotto $\omega h = c$, il moto relativo al cilindro diviene irrotazionale ed è precisamente la corrente peripteroide (n. 5) [1].

2. Assunto il sistema cartesiano $C(\xi, \eta)$ indicato nella figura, riferisco ad esso gli elementi assoluti del moto. Dette u, v le componenti della velocità assoluta, φ il potenziale cinetico, ψ la funzione di corrente, è noto che

$$w = u - iv \quad , \quad f = \varphi + i\psi , \tag{1}$$

sono funzioni della variabile complessa $\zeta = \xi + i\eta$, legate dalla relazione differenziale

$$w = \frac{df}{d\zeta} . \tag{2}$$

Esprimo con queste funzioni le condizioni cui ho accennato al n. 1.

a) Sul contorno Γ non vi deve essere nè compenetrazione nè distacco, ossia le componenti secondo la normale esterna a Γ delle velocità del solido e del liquido devono essere eguali [2]:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial n} = \omega h \operatorname{sen} \lambda , \qquad \text{sopra } \Gamma . \tag{3}$$

b) La funzione w deve essere regolare fuori di Γ, ed annullarsi all'infinito: varrà per essa uno sviluppo del tipo

$$w = \sum_1^\infty {}_n \, a_n \zeta^{-n} , \qquad \text{fuori di } \Gamma . \tag{4}$$

Designando R « parte reale », poichè

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial n} = \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \cos \lambda + \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \operatorname{sen} \lambda = \mathrm{R}\left(\frac{\zeta}{r} \frac{df}{d\zeta}\right) \\ \omega h \operatorname{sen} \lambda = \mathrm{R}\left(\frac{i \omega h r}{\zeta}\right) \end{aligned}\right\} \text{ sopra } \Gamma ,$$

(1) Per quanto è a mia conoscenza un solo problema di questo tipo è già stato trattato in precedenza dal prof. Caldonazzo, il quale ha studiato il caso in cui il solido rotante è una lastra piana, in assenza di circolazione intorno alla lastra stessa (v. la Nota *Sopra la rotazione uniforme di un solido in un liquido indefinito* nel « Nuovo Cimento » del 1923, p. 25).

(2) L'atto di movimento del cilindro è risultante di un atto traslatorio, con velocità ωh, secondo $C\eta$, e di un atto rotatorio, con velocità angolare ω, intorno a C. Solo il primo da componente della velocità secondo la normale esterna a Γ diversa da zero, e questa è $\omega h \operatorname{sen} \lambda$ come è evidente.

la (3) si può anche scrivere:

$$(5) \qquad R\left(\frac{\zeta}{r}\,\frac{df}{d\zeta} - \frac{i\omega hr}{\zeta}\right) = 0\,, \qquad \text{sopra } \Gamma\,.$$

Questa fornisce l'integrale generale del moto: basta osservare che nel campo del moto (fuori di Γ) la funzione tra parentesi in virtù della (4) è regolare, e quindi se la sua parte reale si annulla sul contorno tale funzione si riduce ad una costante immaginaria in tutto il campo:

$$(6) \qquad \frac{\zeta}{r}\,\frac{df}{d\zeta} - \frac{i\omega hr}{\zeta} = ia\,, \quad (a \text{ costante reale arbitraria}).$$

Da questa, tenendo presente la (2), si ricava:

$$(7) \qquad w = \frac{ir}{\zeta}\left(a + \frac{\omega rh}{\zeta}\right),$$

e integrando:

$$(8) \qquad f = ir\left(a \log\frac{\zeta}{r} - \frac{\omega hr}{\zeta}\right);\ ^{(1)}$$

il problema è completamente risolto da queste equazioni. Si vede che le condizioni (3) e (4) determinano la soluzione solo a meno di un'arbitraria corrente circolatoria, di intensità

$$(9) \qquad C = -2\pi ra\ ^{(2)}.$$

3. Le componenti cartesiane u, v della velocità assoluta si deducono dalla (7); posto $\zeta = \rho e^{i\lambda}$ si ha:

$$(10) \quad u = \frac{ra}{\rho}\operatorname{sen}\lambda + \frac{\omega hr^2}{\rho^2}\operatorname{sen} 2\lambda\,, \qquad v = -\frac{ra}{\rho}\cos\lambda - \frac{\omega hr^2}{\rho^2}\cos 2\lambda;$$

è pure istruttivo ricavare le componenti polari che sono

$$(11) \qquad v_\rho = \frac{\omega hr^2}{\rho^2}\operatorname{sen}\lambda\,, \qquad v_\lambda = -\frac{\omega hr^2}{\rho^2}\cos\lambda - \frac{ra}{\rho}\,.$$

Dalla (8) si ricavano le equazioni delle famiglie delle linee di corrente ed equipotenziali:

$$(12) \quad \varphi = -\omega hr^2\,\frac{\operatorname{sen}\lambda}{\rho} - ra\lambda\,, \qquad \psi = -\omega hr^2\,\frac{\cos\lambda}{\rho} + ra\log\frac{\rho}{r}\,.$$

(1) Si è posta eguale a $-ira\log r$ l'arbitraria costante di integrazione, e ciò con lo scopo di far annullare su Γ (come è lecito) la funzione di corrente della corrente circolatoria.

(2) La C è positiva se antioraria. Dalla (9) deducesi il significato fisico di a; è il valore della velocità della corrente circolatoria nei punti di Γ.

Il moto relativo è, come dissi, rotazionale. Le componenti della velocità relativa secondo gli assi mobili sono

$$(13) \qquad u_r = u + \omega\eta \quad , \quad v_r = v - \omega(\xi + h),$$

ossia, utilizzando le (10):

$$(14) \qquad \begin{cases} u_r = \dfrac{ra}{\rho}\operatorname{sen}\lambda + \dfrac{\omega h r^3}{\rho^2}\operatorname{sen} 2\lambda + \omega\rho\operatorname{sen}\lambda, \\ v_r = -\dfrac{ra}{\rho}\cos\lambda - \dfrac{\omega h r^2}{\rho^2}\cos 2\lambda - \omega(h + \rho\cos\lambda). \end{cases}$$

Nei punti di Γ, ove $\rho = r$, si ha

$$(15) \qquad \begin{cases} u_r = \operatorname{sen}\lambda(a + 2\omega h\cos\lambda + \omega r), \\ v_r = -\cos\lambda(a + 2\omega h\cos\lambda + \omega r); \end{cases}$$

il modulo della velocità relativa, che è $V_r = a + 2\omega h\cos\lambda + \omega r$, si annulla in un punto (detto *prora*) e nel suo simmetrico rispetto all'asse ξ (detto *poppa*), le cui anomalie λ_0 e $2\pi - \lambda_0$ sono date dall'equazione

$$(16) \qquad \left.\begin{matrix} \lambda_0 \\ 2\pi - \lambda_0 \end{matrix}\right\} = arc\cos\left(-\frac{a + \omega r}{2\omega h}\right);$$

tali punti esistono solo se

$$|a + \omega r| \leqq 2\omega h,$$

ossia solo per intensità abbastanza piccole della corrente circolatoria.

4. La pressione è data dal teorema di Bernoulli esteso a questi moti da Cisotti [1]:

$$p = K - \frac{\mu}{2}V^2 + \omega\mu\left\{(h + \xi)v - \eta u\right\}, \qquad (K \text{ cost., } V \text{ vel. assol.}),$$

il quale pei punti di Γ fornisce [2]:

$$(17) \qquad p = K' - (2a + \omega r)\mu\omega h\cos\lambda - \mu\omega^2 h^2\cos 2\lambda;$$

(1) Cisotti, *Sul moto permanente di un solido in un fluido indefinito*, « Atti del R. Istit. Veneto », to. LXIX, p. 442.

(2) Nei punti di Γ è:

$$u = a\operatorname{sen}\lambda + \omega h\operatorname{sen} 2\lambda \quad , \quad v = -a\cos\lambda - \omega h\cos 2\lambda \quad ,$$
$$V^2 = u^2 + v^2 = a^2 + \omega^2 h^2 + 2a\omega h\cos\lambda.$$

si deduce, dette R_ξ , R_η le componenti dell'azione dinamica, che il liquido esercita sull'unità di lunghezza del cilindro, M il suo momento rispetto ad O:

$$(18) \qquad R_\xi = -\mu\omega h C + \pi\mu\omega^2 r^2 h \quad , \quad R_\eta = 0 \quad , \quad M = 0 ,$$

le quali contengono i risultati annunciati.

5. Se l'asse di rotazione si allontana indefinitamente ma ωh tende ad un limite finito e non nullo c, il moto relativo è definito ancora dalle (13), ove si faccia $\omega = 0$, $\omega h = c$:

$$u_r = u \quad , \quad v_r = v - c ,$$

per cui

$$w_r = u_r - iv_r = w + ic = i\left(c + \frac{ra}{\zeta} + \frac{cr^2}{\zeta^2}\right),$$

ed integrando:

$$f_r = ic\left(\zeta - \frac{r^2}{\zeta}\right) + ira \log\frac{\zeta}{r} ,$$

che definisce la corrente di Kutta e Joukowski. Corrispondentemente l'azione dinamica si riduce alla sola forza sostentatrice (annullandosi la forza di risucchio) che vale $-\mu c C$ conformemente al teorema di Joukowski.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 7 febbraio 1926.

Alexander C. P. — Crane Flies from the Maritime Province of Siberia. (From the «Proceedings of the United States National Museum». Vol. 68). Washington, 1925. 8°, pp. 121.

Anniversary volume dedicated to Professor Hantaro Nagaoka by his Friends and Pupils on the Completion of twenty-five Years of his Professorship. Tokyo, 1925. 8°, pp. I-XVI, 1, 422.

Bailey S. I. — Conditions in South Africa for Astronomical Observations. (Repr. from the «Scientific Monthly». Vol. XXI, pp. 225-244). S. l., 1925. 8°.

Bailey S. I. — Joel Hastings Metcalf. (Repr. from «Popular Astronomy». Volume XXXIII, no. VIII, 1925). S. l., 1925. 8°, pp. 1-3.

Bartsch P. — Three new Land Shells from Mexico. (From the «Proceedings of the United States National Museum». Volume 67). Washington, 1925. 8°, pp. 1-5.

Berry E. W. — A pleistocene Flora from the Island of Trinidad (From the «Proceedings of the United States National Museum». Vol. 66). Washington, 1925. 8°, pp. 1-9.

Burre O. — Ein Vorkommen von Ockererde im Rät am Nordrande der Herforder Liasmulde. (Sonderabd. aus dem «Jahresbericht des Niedersächs. geolog. Vereins». Vol. 13, pp. 41-44). Hannover, 1920. 8°.

Capparoni P. — Profili bio-bibliografici di medici e naturalisti celebri italiani dal sec. XV al sec. XVIII. Vol. I. Roma, 1925. 8°, pp. 1-130.

Carbonelli G. — Sulle fonti storiche della chimica e dell'alchimia in Italia. Roma, 1925, 4° gr., pp. XVIII-210.

Casanowicz I. M. — The Dragon God (Dai-Ja) in Idzumo, Japan. (From the « Proceedings of the United States National Museum ». Vol. 67). Washington, 1925. 8°, pp. 1-4.

Chapin E. A. — Descriptions of New Internal Parasites. (From the « Proceedings of the United States National Museum ». Vol. 68). Washington. 1925. 8°, pp. 1-4.

Cisotti U. — Lezioni di meccanica razionale svolte nel R. Politecnico di Milano. II edizione. Milano, 1926. 8°, pp. I-XX, 1-376.

Cockerell T. D. A. — Some Halictine bees from the Maritime Province of Siberia. (From the « Proceedings of the United States National Museum ». Vol. 68). Washington, 1925. 8°, pp. 1-12.

Cockerell T. D. A. — Tertiary Insects from Argentina. (From the « Proceedings of the United States National Museum ». Vol. 68). Washington, 1925. 8°, pp. 1-5.

Cockerell T. D. A. — Tertiary Insects from Kudia River Maritime Province, Siberia. (From the « Proceedings of the United States National Museum ». Volume 68). Washington, 1925, 8°, pp. 1 16.

Cotronei G. — Osservazioni sullo sdifferenziamento nel *Corydendrium parasiticum*. (Estr. dal « Bollettino della Società dei Naturalisti in Napoli ». Volume XXXVII, 1925, pp. 167-176). Napoli, 1925. 8°.

Cotronei G. — Risultati di esperienze sugli Anfibi, sull'influenza del sistema nervoso in relazione a nutrizione con tiroide. (Estr. dal « Bollettino della Società dei Naturalisti in Napoli ». Volume XXXVII, 1925, pp. 164-166). Napoli, 1925. 8°.

De Giovanni A. — In memoria di Achille de Giovanni nel IX anniversario del trigesimo della sua morte. Padova, 1926. 8°, pp. 1-9.

De Marchi G. — Esperienze sulla contrazione delle vene liquide. (Estr. dagli « Annali dei Lavori Pubblici ». Anno 1925, fasc. VIII). Roma, 1925. 8°, pp. 1-45.

Dispensa I. — Il postulato del raggio e il teorema della rettificazione. Palermo, 1926. 8°, pp. 1-22.

Do Amaral A. — South American Snakes in the Collection of the United States National Museum. (From the « Proceedings of the United States National Museum ». Vol. 67). Washington, 1925. 8°, pp. 1-30.

Federici E. — La larva svernante di *Anopheles bifurcatus*. L. (Estr. dal « Redia ». Vol. XVI, pp. 89-103). Firenze, 1926. 8°.

Ferrari F. — Cementi naturali ad alta resistenza. (Estr. dalla Rivista « Le Industrie del Cemento ». N. 1. 1925). Casale Monferrato, 1925. 8°, pp. 1-5.

Ferrari F. — Dei saggi preventivi di cottura nell'industria dei cementi. (Estr. dalla Rivista « Le Industrie del Cemento ». N. 3, anno 1925). Casale Monferrato, 1925. 8°, pp. 1-11.

Ferrari F. — Leganti pozzolanici a indurimento rapido. Miscele cementizie gessose. (Estr. dal « Rendiconto del X Congresso dell'Associazione Italiana per gli studi sui materiali da costruzione ». 1924). Pisa, 1925. 8°, pp. 1-19.

Ferrari F. — Per la preparazione di cemento « d'alto valore ». (Estr. dalla Rivista « Le Industrie del Cemento », N. 5, 1925). Casale Monferrato, 1925. 8°, pp. 1-11.

Feruglio E. e D. — La zona delle risorgive del Basso Friuli fra « Tagliamento » e « Torre » (Estr. dagli « Annali ». Ser. III, vol. I). Udine, 1925. 8°, pp. 1-479.

Fisher W. S. — Buprestid Beetles from the Maritime Province of Siberia. (From the « Proceedings of the United States National Museum ». Vol. 68). Washington, 1925. 8°, pp. 1-8.

Fossa-Mancini E. — Storia della geologia militare. Imola, 1925. 8°, pp. 1-76.

Gardner L. L. — The adaptive Modifications and the taxonomic Value o fthe Tongue in Birds. (From the « Proceedings of the United States National Museum ». Vol. 67, pp. 1-49). Washington, 1925. 8°.

Grassi B. — Discorso commemorativo del prof. Filippo Silvestri. Roma, 1925. 8°, pp. 1-47.

Greifswald O. J. — Ueber Rhadamas Münster. (Sonderabd. aus dem « Jahresbericht des Niedersächs. geolog. Vereins ». Vol. 17, pp. 181-195). Hannover, 1925. 8°.

Gripp K. — Steigt das Salz zu Lüneburg, Langenfelde und Segeberg episodisch

oder kontinuierlich? Hannover, 1920. 8°, pp. 1–20.

Gripp K. — Ueber das Alttertiär von Hemmoor, ein Beitrag zur Stratigraphie Nordwest-Deutschlands. (Sonderabd. aus dem « Jahresbericht des Niedersächs. geolog. Vereins». Vol. 17, pp. 127–138). Hannover, 1924. 8°.

Howell A. B. — Asymmetry in the Skulls of Mammals. (From the « Proceedings of the United States National Museum ». Vol. 67). Washington, 1925. 8°, pp. 1–18.

Jordan E. K. — Notes on the Fishes of Hawaii with Descriptions of six new Species (From the « Proceedings of the United States National Museum ». Vol. 33). Washington, 1925. 8°, pp. 1-43.

Kuehn-Parana F. — Die Besteigung des Vulkans Overo. (Sonderabd. aus dem « Jahresbericht des Niedersächs. geolog. Vereins ». Vol. 17, pp. 138–148). Hannover, 1925. 8°.

King E. S. — Harvard Eclipse Observat'ons on January 24, 1925. (Repr. from « Popular Astronomy ». Vol. XXXIII, n. 5, 1925). S. l. 1925. 8°, pp. 1–4.

Lasareff M. P. — La théorie statistique de l'adaptation de l'oeil au cours de la vision périphérique. (Extr. des « Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences ». Vol. 180, pp. 1786). Paris, 1925. 4°.

Lasareff M. P. — Sur la sensation de l'intensité des sons d'après la théorie ionique de l'excitation. (Extr. des « Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences ». T. 180, p. 1-526). Paris, 1925. 4°.

Lasareff P. — Sur la théorie des sensations auditives. (Extr. de la « Revue de Laryngologie, d'otologie et de rhinologie ». 1925, n. 15). Bordeaux, 1925. 8°, pp. 1–15.

Lasareff P. — The Kursk Magnetic Anomaly. (From « Terrestrial Magnetism and Atmospheric Electricity ». 1925, pp. 11–14). S. l., 1925, 8°.

Lichtneckert J. — Naturselbstzwecklehre als Krone der Wissenschalft. Warusdorf, 1925. 8°, pp. 1–165.

Luyten J. W. — On some Problems connected with the Luminosity Law. (Repr. from the « Astrophysical Journal ». Volume LXII, n. 1, pp. 8-27.). S. l. 1925. 8°.

Maccallum G. A. — Eggs of a New Species of Nematoid Worm from a Shark. (From the « Proceedings of the United States National Museum ». Vol. 67). Washington, 1925. 8°, pp. 1–2.

Martel E. A. — Explications sur Mamoth Cave 1912. (Extr. da « Spelunca ». Tome IX, n. 74, pp. 241–302). Paris, 1914. 8°.

Martel E. A. — Franz Schrader. Les Pyrénées. Chartres, 1925. 8°, pp. 1–32.

Martel E. A. — La contamination géologique des eaux souterraines. (Extr. des « Annales d'Hygiène publique, industrielle et sociale ». 1925). Paris, 1925. 8°, pp. 1–48.

Martel E. A. — La question des parcs nationaux en France. (Estr. da la Revue du Club alpin français la « Montagne »). Rennes, 1913. 8°, pp. 1–40.

Martel E. A. — Le Jura souterrain et l'œuvre de E. Fournier. (Extr. de « La Geographie ». 1924, n. 5). Paris, 1924. 8°, pp. 1–8.

Martel E. A. — Les récentes explorations souterraines (1914–1923). (Extr. da «Revue de Geographie annuelle ». Tome XI, 1923, fasc. IV). Paris, 1923. 8°, pp. 1–56.

Martel E. A. — L'hydrogéologie. (Extr da la « Géographie ». 1922). Paris, 1922. 8°, pp. 1–10.

Martel E. A. — Padirac historique et description sommaire- Saint-Céré, 1925. 8°, pp. 1–32.

Martel E. A. — Sur l'étude des températures des eaux souterraines dans les captages pour l'alimentation publique. (Extr. des « Comptes Rendus des séances de l'Académie des Sciences ». 1913, 1914 et 1915). Rennes, s. d. 4°, pp. 1–16.

Pearl R. — Distribution of Physicians in the United States. (Repr. from the « Journal of the American Medical Association ». Vol. 84). Chicago, 1925. 8°, pp. 1–11.

Pearl R. — Facts, Reasons and Pauperism. (Repr. from « Science ». Vol. LXI). S. l., 1925. 8°, pp. 1–2.

Pearl R. — On the Inheritance of Duration of Life. (Repr. from the « Memorial Publication in Honor of the 100th Birthday of J. G. Mendel ». Pp. 174–192). S. l., 1925. 8°.

Pearl R. — Skew-Growth Curves. (Repr. from the « Proceedings of the National Academy of Sciences ». Vol. XI, pp. 16–23). S. l., 1925. 8°.

Pearl R. — The Life, Litters and Labours of Francis Galton. (Repr. from « Science ». Vol. LXI, pp. 209-212). S. l., 1925. 8°.

Peratoner A. — Discorso commemorativo pronunciato da Piero Ginori Conti. Roma, 1926. 8°, pp. 1-8.

Pistolesi E. — Studio sui sistemi di palette ruotanti in un fluido. (Estr. da « L'Aerotecnica – Giornale ed Atti dell'Ass. Italiana di Aerotecnica ». Anno V, n. 5, 1925). Pisa, 1925. 8°, pp. 1-16.

Posnansky A. — Ausgewanderte Ceremonialplaketten im Tihuanacustyl. (Sonderabd. aus dem « Jahresbericht des Niedersächs. geolog. Vereins ». Bd. 17, pp. 179-181). Hannover, 1924. 8°.

Quaglia G. — Risultati di esperienze su massicciate di pietrisco calcareo cilindrato ordinario e con silicato di soda. (Estr. dalla Rivista « Le Strade ». 1925, fasc. X). Pisa, 1925. 8°, s. p.

Schiller W. — Strandbildungen in Südpatagonien bei San Julian. (Sonderabd. aus dem « Jahresbericht des Niedersächs. geolog. Vereins ». Vol. 17, pp. 197-216). Hannover, 1925. 8°.

Schöndorf F. — Rudolf Hauthal. (Sonderabd. aus dem « Jahresbericht des Niedersächs. geolog. Vereins. Vol. 17). Hannover, 1924. 8°, pp. 1-10.

Schwartz B. — A new Species of Hookworm from a North American Raccoon. (From the « Proceedings of the United States National Museum ». Vol. 67). Washington, 1925. 8°, pp. 1-4.

Schwartz B. — Two new Larval Nematodes Belonging to the Genus Porrocaecum from Mammals of the Order Insectivora. (From the « Proceedings of the United States National Museum ». Vol. 67). Washington, 1925. 8°, pp. 1-8.

Shalpley H. — The Magellanic Clauds and their Bearing on the Problem of Stellar Ages. (Repr. from « Scientia ». 1925, pp. 69-78). Cambridge, 1925. 8°.

Silvestri F. — A new Myrme cophilous genus of Cocciolae (Hemiptera) from India. (Extr. from « Records of the Indian Museum ». Vol. XXVI, part. IV, pp. 311-315). Calcutta, 1924. 8°.

Silvestri F. — Description of a new genus of Myrmecophilous Scarabeidae (Coleoptera) of India. (Repr. from « Records of the Indian Museum ». Vol. XXVI, part. VI, pp. 583-586). Calcutta, 1924, 8°.

Silvestri F. — Entomologische Ergebnisse der schwedischen Kamtchatka – Expedition 1920-1921. Machilidae (Thysanura). (Sonderabd. aus « Archiv. für Zoologi ». Bd. XVII, n. 33). Uppsala, 1925. 8°, pp. 1-5.

Silvestri F. — État actuel de la lutte contre la mouche de l'olive. S. l., s. d. 8°, pp. 1-162.

Silvestri F. — Problemi di entomologia agraria. (Estr. dagli « Atti della Società Italiana per il Progresso delle Scienze ». Riunione XIII, 1924). Pavia, 1924. 8°, pp. 1-15.

Söderstrom A. — Das Problem der Polygordius-Endolarve. Uppsala, 1925. 8°, pp. 1-177.

Stoller-Waidmannslust J. — Geologie der Moore Deutschlands. (Sonderabd. aus dem « Jahresbericht des Niedersäch. geolog. Vereins ». Vol. 17, pp. 94-111). Hannover, 1924. 8°.

Stolley-Braunschweig E. — Die leitenden Belemniten des norddeutschen Neokoms. (Sonderabd. aus dem « Jahresbericht des Niedersäch. geolog. Vereins ». Vol. 17, pp. 112-126). Hannover, 1925. 8°.

Stolley-Braunschweig E. — Neue Beiträge zur Kenntnis der norddeutschen oberen Kreide. (Sonderabd. aus dem « Jahresbericht des Niedersäch. geolog. Vereins ». Vol. 13, pp. 45-71). Hannover, 1920. 8°.

Timpanaro S. — Galileo. Pagine di scienza, vol. II. Milano, 1925. 8°, pp. I-XIX, 1-454.

Timpanaro S. — L'elettrometro balistico. (Estr. dal « Nuovo Cimento ». 1915, pp. 511-515) Pisa, 1925. 8°.

Timpanaro S. — Leonardo. Pagine di scienza, vol. I. Milano, 1926. 8°, pp. I-XIX, 1-474.

Treadwell A. L. — A List of the Annelids collected by Captain R. A. Bartlett in Alaska, 1924, with Description of a new Species. (From the « Proceedings of the United States National Museum ». Vol. 67). Washington, 1925. 8°, pp. 1-3.

Weigelt-Halle J. — Grundlagen und Voraussetzungen für Exkursionen im Neokomerz von Salzgitter. (Sonderabd. aus dem « Jahresbericht des Niedersächs. geolog. Vereins ». Vol. 17, pp. 77-93). Hannover, 1924. 8°.

Windhausen A. — Einige Linien der geologischen Entwicklungsgeschichte Patagoniens im Lichte neuerer Forschungen. (Sonderabd. aus dem « Jahresbericht des Niedersächs. geolog. Vereins ». Vol. 17, pp. 149-179). Hannover, 1924. 8°.

G. C.

G. R. Levi e R. Haardt - L'azione catalitica dei metalli del gruppo del platino e il loro grado di suddivisione - Nota II

Tav. I

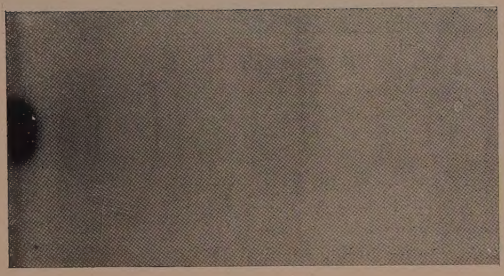


Fig. 1

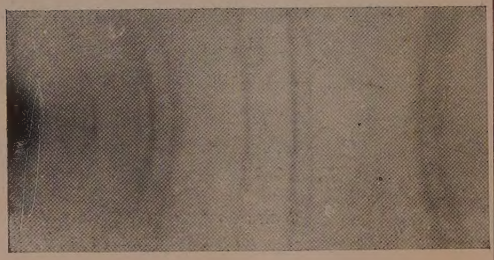


Fig. 2

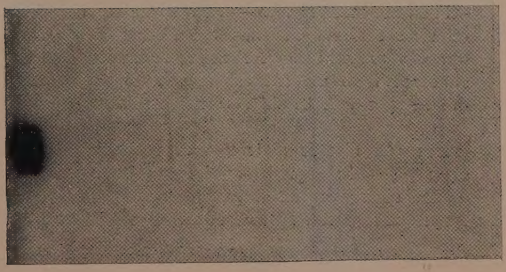


Fig. 3

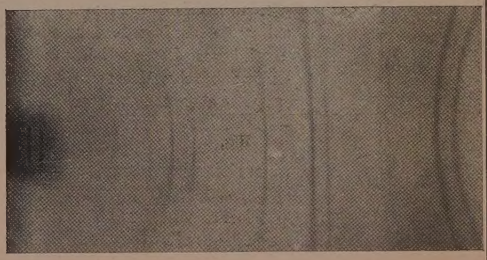


Fig. 4

Fig. 5

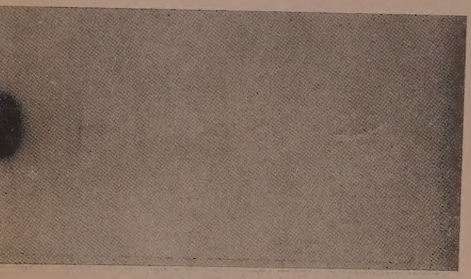


Fig. 6

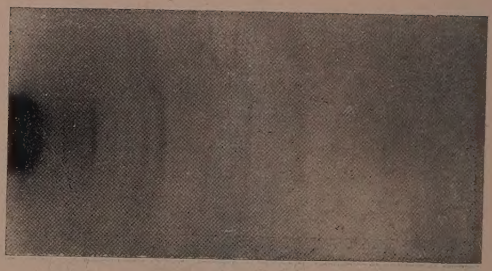


Fig. 7

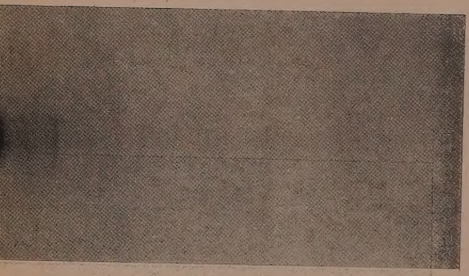


Fig. 8

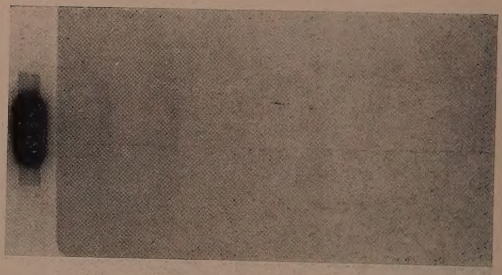


Fig. 9

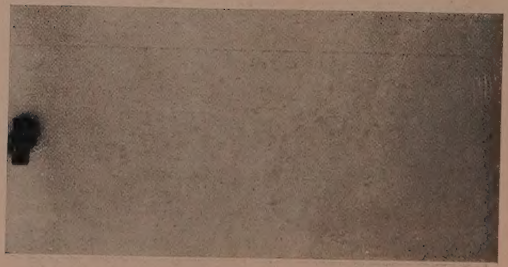


Fig. 10

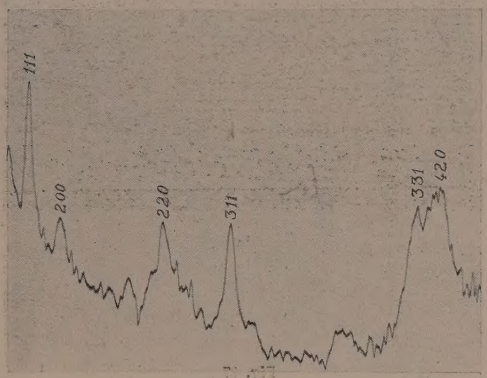


Fig. 11

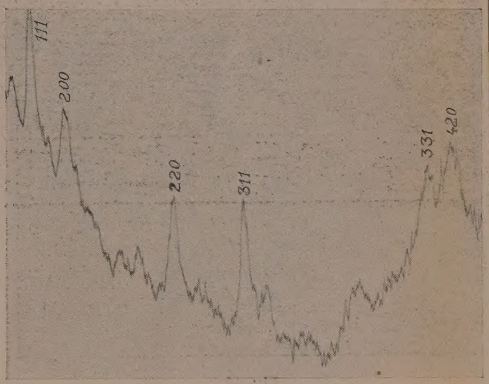


Fig. 12

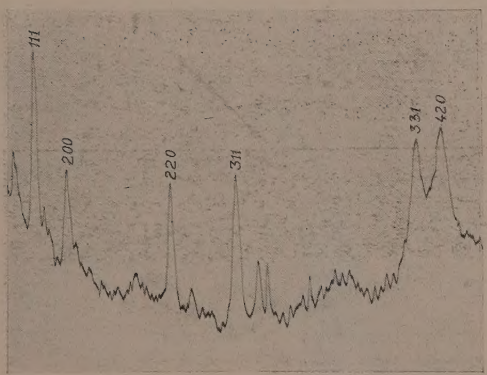


Fig. 13

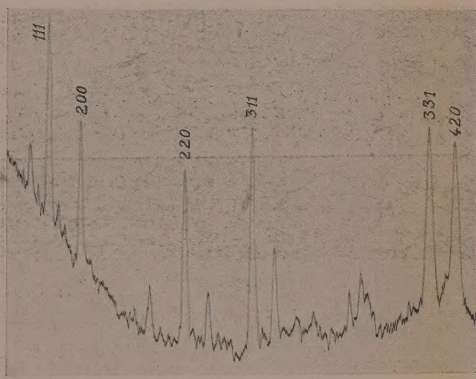
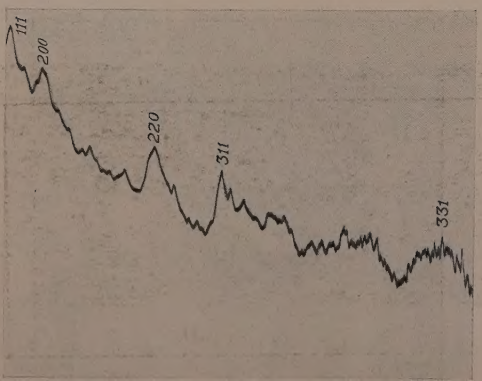


Fig. 14



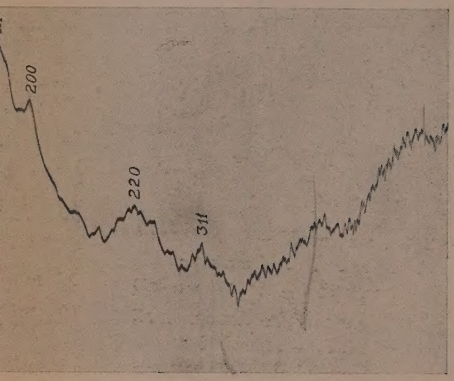


Fig. 16

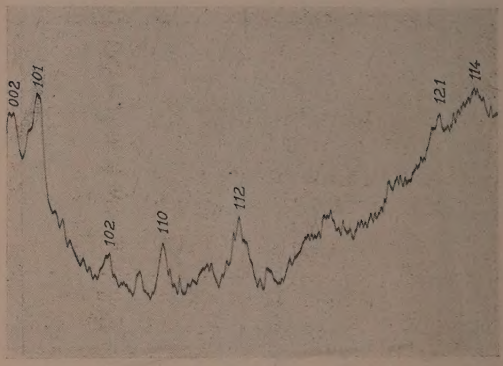


Fig. 17

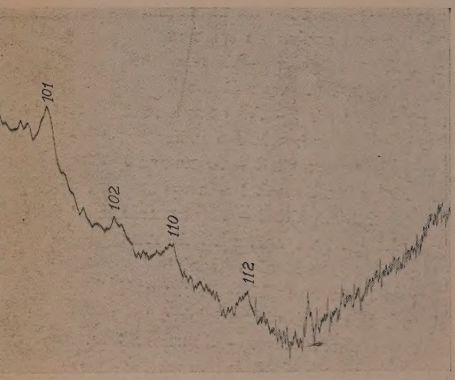


Fig. 18

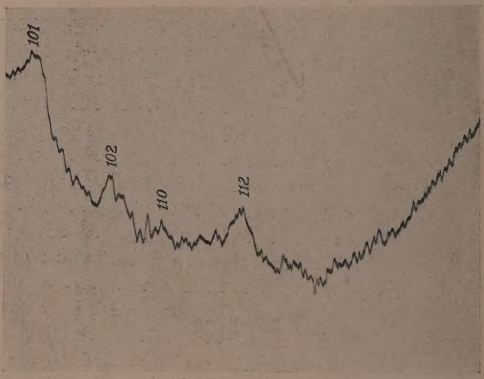
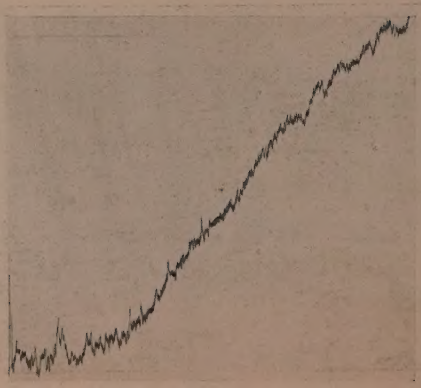



Fig. 19